



# Caractérisation in situ des serpentines en contexte de subduction: De la nature à l'expérience

Fabien Deschamps

## ► To cite this version:

Fabien Deschamps. Caractérisation in situ des serpentines en contexte de subduction: De la nature à l'expérience. Géochimie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2010. Français. NNT: . tel-00464129

**HAL Id: tel-00464129**

**<https://theses.hal.science/tel-00464129>**

Submitted on 16 Mar 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LABORATOIRE DE GÉODYNAMIQUE DES CHÂÎNES ALPINES  
(OSUG - GRENOBLE)

DEUTSCHES GEOFORSCHUNGSZENTRUM  
(HELMHOLTZ-ZENTRUM - POTSDAM)

ÉCOLE DOCTORALE: TERRE - UNIVERS - ENVIRONNEMENT

# THÈSE

Pour obtenir le grade de DOCTEUR de  
L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I  
Spécialité: Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement

Présentée par

**Fabien DESCHAMPS**

## Caractérisation *in situ* des Serpentines en Contexte de Subduction:

## - De la Nature à l'Expérience -

Soutenue publiquement le 21 Janvier 2010,  
devant le Jury composé de:

M<sup>r</sup> Michel GRÉGOIRE, Directeur de Recherche au DTP Toulouse  
M<sup>r</sup> Marco SCAMBELLURI, Professeur associé à l'Université de Gênes  
M<sup>r</sup> Laurent CHARLET, Professeur à l'UJF - LGIT Grenoble  
M<sup>me</sup> Muriel ANDREANI, Maître de Conférences au LST Lyon  
M<sup>r</sup> Stéphane GUILLOT, Directeur de Recherche au LGCA Grenoble  
M<sup>r</sup> Bernd WUNDER, Chercheur au GFZ Potsdam  
M<sup>me</sup> Marguerite GODARD, Chargé de Recherche à Géoscience Montpellier

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de thèse  
Co-directeur de thèse  
Invité





LABORATOIRE DE **G**ÉODYNAMIQUE DES **C**HAÎNES **A**LPINES  
(**O**SUG - **G**RENOBLE)

**D**EUTSCHES **G**E**O**FORSCHUNGS**Z**ENTRUM  
(**H**ELMHOLTZ-**Z**ENTRUM - **P**OTS**D**AM)

ÉCOLE DOCTORALE: TERRE - UNIVERS - ENVIRONNEMENT

# THÈSE

Pour obtenir le grade de DOCTEUR de  
L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I  
Spécialité: Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement

Présentée par

**Fabien DESCHAMPS**

## Caractérisation *in situ* des Serpentine en Contexte de Subduction - De la Nature à l'Expérience -

Soutenue publiquement le 21 Janvier 2010, devant le Jury composé de:

M <sup>r</sup> <b>Michel GRÉGOIRE</b> , Directeur de Recherche au DTP (Toulouse)	Rapporteur
M <sup>r</sup> <b>Marco SCAMBELLURI</b> , Professeur associé à l'Université de Gênes	Rapporteur
M <sup>r</sup> <b>Laurent CHARLET</b> , Professeur à l'UJF - LGIT (Grenoble)	Examineur
M <sup>me</sup> <b>Muriel ANDREANI</b> , Maître de Conférences au LST (Lyon)	Examineur
M <sup>r</sup> <b>Stéphane GUILLOT</b> , Directeur de Recherche au LGCA (Grenoble)	Directeur de thèse
M <sup>r</sup> <b>Bernd WUNDER</b> , Chercheur au GFZ (Potsdam)	Co-directeur de thèse
M <sup>me</sup> <b>Marguerite GODARD</b> , Chargé de Recherche à Géoscience Montpellier	Invité









☆ Si je vous ai raconté ces détails sur l'astéroïde B 612 et si je vous ai confié son numéro, c'est à cause des grandes personnes. Les grandes personnes aiment les chiffres. Quand vous parlez d'un nouvel ami, elles ne vous questionnent jamais sur l'essentiel. Elles ne vous disent jamais : « Quel est le son de sa voix ? Quels sont les jeux qu'il préfère ? Est-ce qu'il collectionne les papillons ? » Elles vous demandent : « Quel âge a-t-il ? Combien a-t-il de frère ? Combien pèse-t-il ? Combien gagne son père ? » Alors seulement elles croient le connaître. Si vous dites aux grandes personnes : « J'ai vu une belle maison en briques roses, avec des géraniums aux fenêtres et des colombes sur le toit... » elles ne parviennent pas à s'imaginer cette maison. Il faut leur dire : « J'ai vu une maison de cent mille francs. » Alors elles s'écrient : « Comme c'est joli ! » ☆

☆ Ainsi, si vous leur dites : « La preuve que le petit prince a existé c'est qu'il était ravissant, qu'il riait, et qu'il voulait un mouton. Quand on veut un mouton, c'est la preuve qu'on existe », elles hausseront les épaules et vous traiteront d'enfant ! Mais si vous leur dites : « La planète d'où il venait est l'astéroïde B 612 », alors elles seront convaincues, et elles vous laisseront tranquille avec leurs questions. Elles sont comme ça. Il ne faut pas leur en vouloir. Les enfants doivent être très indulgents envers les grandes personnes. ☆

Antoine de Saint-Exupéry (Le Petit Prince) ☆

*"Si ton labeur est dur, et si tes résultats sont minces,  
Rappelle-toi qu'un jour le grand chêne a été un gland comme toi..."*

Confucius



### — AVANT-PROPOS —

*“A vous qui êtes acteurs de mes plus belles heures,  
Celles qui font que le bonheur n’est plus un leurre...”*

*Tout a commencé en Octobre 2006 avec..., non !*

*En fait le début remonte à la fin de mon master 2, dans le bureau de Stéphane à discuter comment je pourrais rendre le sujet de thèse qu’il propose un peu plus “géochimique”,... en fait non !*

*Septembre 1983, un Mercredi 14,... et puis non ! Ça va être un peu long du coup.*

En fait, s’il fallait un début, je crois que je serai bien incapable d’en mettre un. Bien sûr, gamin, j’ai eu ma collection de minéraux, puis ça m’a passé (*la légende dira que pour une bonne note à l’école, mes parents m’offraient un minéral ; les gens se feront leur propre opinion sur l’arrêt de ce hobby*). Et puis les étoiles, les planètes, l’astrophysique m’attiraient de plus en plus... Mais voilà, on finit tous par grandir un jour ou l’autre, et par la même occasion on devient un peu plus “terre à terre”. C’est donc presque par hasard, et à la sortie de trois années de lycée plutôt chaotiques que je me retrouve assis en amphi à suivre mes premiers cours de fac à Saint-Étienne. Pourquoi la fac, pourquoi un cursus STU, là je ne saurais pas répondre.

Par contre, à défaut de me rappeler pourquoi je suis rentré dans ce bordel, euh ces huit années universitaires, je sais pourquoi j’y suis resté...

Jean-Yves (Cottin), s’il fallait un premier responsable, ce serai toi. Je pense que l’étincelle s’est allumée durant un de tes cours magistraux. Durant ces deux années de DEUG STU à Saint Etienne, la passion s’est transformée en motivation et une grosse envie de voir où pouvait m’emmener la géologie. Merci pour ta confiance lorsque tu m’as offert l’opportunité de travailler sur cette empilement basaltique du Mont Havergal sur l’île Kerguelen. Stage qui s’est poursuivi du côté de Ferrare chez Massimo Coltorti et Costanza Bonadiman, puis en Master 1 à Grenoble sous la forme d’un mémoire. Oui, je sais, il reste un papier à faire ; laisse moi rendre cette thèse et je m’y colle ensuite...

Voilà, deux années, un DEUG, et un premier déménagement sur Marseille. J’y aurais appris une chose : la sédimentologie, ce n’est pas pour moi ! Pourquoi bosser sur des cailloux morts ? Les vivants qui naissent des entrailles de la Terre sont bien plus intéressants. Sinon, ça nous fait un an de plus, une licence, et un nouveau déménagement sur Grenoble.

Dire que j’étais venu sur Grenoble pour faire un master pro et m’orienter dans l’hydrogéologie... Deux mémoires plus tard, me voici décidé à tenter l’aventure d’une thèse, et si possible dans la géochimie. Deux personnes m’y ont poussé ; Nick Arndt durant l’encadrement de mon mémoire de Master 1, puis Catherine Chauvel qui a pris le relais pour m’encadrer en Master 2. Merci à tous deux de m’avoir consacré du temps et m’apprirent tant de choses sur les éléments traces et les isotopes. Bref encore deux ans de plus, un Master à tendance recherche, et là plus trop le choix : la suite logique est une thèse. C’est fou de se







dire qu'un ou deux ans plus tôt, cela me paraissait inimaginable. Pour moi, il fallait être du genre super intelligent pour en décrocher une. En fait, juste un peu de motivation fera l'affaire...

En y réfléchissant, je crois bien que cette thèse à commencer tout comme elle se finie : dans le stress... Celui d'avoir à choisir un sujet, d'être choisi sur le sujet, d'être bien classé. Je passerai sur ce moment pénible, et ne retiendrai que mon premier contact avec Stéphane. Un sujet intéressant, novateur, et surtout modulable. Première contrainte de ma part, ce sera de la géochimie ou rien (du coup on oublie les volets métam, microstructures, etc...). On dira que j'étais encore jeune et insouciant à l'époque : faire de la géochimie sur des serpentinites, quelle idée...

Stéphane, merci énormément de m'avoir fait totalement confiance, de m'avoir laissé carte blanche, de m'avoir supporté aussi. J'avoue que je ne suis pas du genre à passer mes journées dans ton bureau... En tout cas, j'aurai appris énormément de choses sur les serpentinites, et bien plus encore, à ton contact. C'est vraiment chiant les gens comme toi qui ont toujours raison, le mot juste, la bonne idée : on se sent petit à côté ;-). Mais bon, il vaut mieux publier avec toi que contre toi...

Comme je l'ai dit plus haut, les moments où on a vraiment bossé ensemble ont été peu nombreux finalement entre nos déplacements respectifs, mais je me souviendrai longtemps de cette soirée à Postdam où on s'est mis les deux cerveaux en ébullition à faire de la géopoésie sur les serpentines du Tso Morari... C'est peu dire si je suis fier et content d'avoir fait ce papier avec toi. Idem, il y a encore quelques jours sur ces histoires de serpentinitisation à l'entrée en subduction.

Merci pour tout.

Tout comme j'ai eu cette idée un peu farfelue de faire de la géochimie fine et de l'isotopie du Plomb sur ces serpentinites, Stéphane, de son côté, s'est imaginé qu'on pouvait les synthétiser en y incorporant des éléments de notre choix... En fait ça marche... du moins, presque.

Mais quelle galère.

Bref me voilà parti pour deux fois six mois, de l'autre côté du mur, au GFZ Postdam, à tenter des manipulations expérimentales sur l'incorporation des éléments mobiles dans les phases serpentineuses. Bon, alors comment dire : aucune idée de ce qu'est l'expérimentation, aucune culture germanique, pas un mot d'allemand et un anglais hésitant (un 5 au bac, ça s'assume... ou pas). Il y a des fois comme ça dans la vie, on se sent un peu seul...

Heureusement, j'ai rencontré des gens fantastiques sur Postdam et Berlin. A commencer par Bernd qui a su m'apprendre que l'on pouvait faire de la géologie avec une clé anglaise, des capsules en or et en soudant. D'ailleurs en un an, je n'ai jamais vu le moindre caillou au GFZ, ou si, en photo... Cette partie de la thèse fut particulièrement angoissante, les résultats ont mis du temps à venir, mais quel soulagement d'avoir pu sortir quelque chose de ces manip...

Postdam, ce fut aussi des sessions grimpe sur blockhaus (c'est tellement plat qu'ils sont obligés de construire des cailloux en béton) avec Max, et les thésards du Max Plank Institut. C'est aussi les fameuses parties de volley du vendredi soir, autour d'une *Berliner pilsner*. Pour ces moments, merci Fio, Emmanuel, Guido, Steffi, Christian, Andreas, Sylvia-Monique, Bastian, Josepha, Manuela, André, Nicolas... Je passerai volontiers sur les soirées berlinoises à Prenzlauer Berg : démente.

Et pour l'anecdote, si j'ai fini devant Bernd, marathonien à ses heures perdues, durant la *preussische meile* de Postdam, il s'est bien vengé en m'offrant une fin de soirée mémorable au schnaps (mon foie s'en souvient encore).

**Vielen danke**





Potsdam, ce fut aussi des colocs : Helena, ou comment j'ai partagé mon appart avec une allemande bordélique et toujours en retard. Et aussi comment j'ai appris à préparer de vrai pâtes italiennes avec une allemande, le tout en anglais (*Long life to Europe*). Xandra, qui a fait des efforts considérables pour essayer de manger avec moi le soir, et ce bien après 18h30...

Je sens une certaine *ostalgie* m'envahir... (et ce malgré mes quatre *arrestations* pour téléphone au guidon, traversé de zone piétonne en vélo, absence de lumière en vélo, et traversage de passage piéton malgré un feu rouge...). Finalement, ce n'était pas si pire l'Est.

Cette thèse fut aussi l'occasion de rencontrer bien des gens et d'avoir nombre de collaborations. Bien entendu, sans toutes ces personnes, cette thèse ne serait encore qu'un sujet vaguement défini et traînant sur une feuille A4. A toutes ces personnes, un grand merci et pardon à ceux que j'oublie.

Dans le désordre :

Merci Margot pour avoir porté à bout de bras toute la partie *in situ* en ablation laser de ce travail. Finalement, on a pu en tirer quelque chose de mes *pourrites*. Merci pour les corrections d'articles, et d'avoir supporté ma pression, ceci jusqu'au tous derniers instants de rédaction de ce manuscrit ; j'en ai un peu honte. Merci.

Merci à Catherine de m'avoir aidé dans mes analyses isotopiques du Plomb, et d'avoir cru que c'était possible. J'espère qu'on aura l'occasion de collaborer sur d'autre projet par la suite.

Un grand merci tout particulier à Kéiko Hattori et "Benwa" Saumur pour leurs précieuses aides et commentaires, notamment sur la République Dominicaine.

A Montpellier, je voudrais remercier Olivier Bruguier et Simone Pourtales pour l'aide précieuse durant les sessions laser. Merci.

A Clermont-Ferrand, merci à Jean-Lud Devidal pour son aide et ses conseils techniques durant mes sessions microsonde (ainsi que pour le coup de main lors du polissage de mes lames minces).

En vrac, un grand merci à Anne-Line Auzende, Richard Wirth et Alain Baronnet pour leur aide, la préparation de mes échantillons (FIB), et les superbes photos qu'ils ont pu acquérir au TEM.

A Potsdam, je crois que je n'aurai jamais survécu au milieu des autoclaves, clé anglaise : merci à Andreas, Heike et Reiner pour leur disponibilité et coups de mains précieux.

A Grenoble, une pensée particulière aux secrétaires et informaticien du LGCA pour l'aide quotidienne, et ce toujours avec le sourire.

Pour finir, j'aimerais remercier l'ensemble des examinateurs et rapporteurs qui me font l'honneur de lire et d'évaluer ce travail. Merci à Marco Scambelluri (*Grazie mille*), Michel Grégoire, Laurent Charlet et Muriel Andreani.

Un merci tout particulier à Michel pour les nombreuses corrections qu'il a apporté à ce manuscrit, et les discussions autour de(s) bière(s) ☺.

Pour finir, un grand merci au programme Procope et à l'université Joseph Fourier (Grenoble) pour les aides financières qu'ils m'ont allouées au titre de ma collaboration avec l'Allemagne.

Une thèse, c'est trois ans de galère, mais aussi trois ans à côtoyer des gens dans la même galère justement. Un énorme merci à tous les grenoblois thésards (LGCA, LGIT, LTHE, LGGE) ou autres pour tous les bons moments qui font redescendre la pression.





En vrac, merci à ces compagnons de cordée (en particulier Adrien, pour le nombre de mètres gravis à deux), ski, randonnée, ski de randonnée ou de bière, voire de projet un peu plus *nimp* comme les croix de Chamrousse ou Chamechaude à ski *by night*. Le temps de me refaire un genou, et on remet ça.

Une dernière pensée aux deux loulous qui me suivent depuis le DEUG, Lyde (qui me précèdent) et Chon (qui me succèdent). Hey les gars ! We did it ! Prochaine étape ?

Et tout simplement un **énorme merci, à tous ceux que j'ai côtoyé de près ou de loin durant ces trois dernières années**. Vous aurez compris que je ne veux pas faire de liste exhaustive ou non. Chacun saura prendre ici ce qui lui revient.

Me voilà donc à la fin d'une étape avec ce manuscrit fini. En fait, ce fut relativement facile d'en arriver là. Etape après étape, diplôme après diplôme. Si j'étais poète, je dirai que ça fait 26 ans que je grimpe une échelle, doucement, barreau après barreau. Bref, c'était rando... Pour la suite, c'est plutôt le flou artistique, après cette marche d'approche, me voilà au pied d'une impressionnante paroi. Et là, plus de marches, on dirait bien qu'on passe en libre... Bon, ben, *let's go, my friends*®, évitons le vol...

Pour finir, sans eux, je n'en serai tout simplement pas là aujourd'hui : merci à mes parents pour tout, le soutien financier (parce qu'il a bien fallu manger avant ma bourse de thèse), logistique (A/R à l'aéroport durant ces trois ans), moral (surtout lors du passage chez les blouses blanches en Juillet), etc... Et surtout pour m'avoir fait devenir ce que je suis aujourd'hui et de m'avoir toujours poussé à donner le meilleur au long de ma scolarité... Cette thèse est aussi en (grande) partie la votre.... Merci

Au passage, courage à mon frère qui me suit de près..., bien que plus tourné vers l'univers.

Et pour finir, *last but not least*, tu m'as supporté durant tout ce temps. Sans toi, je pense que je serai un peu perdu..... Douce, charmante, intéressante, bref tant de qualité. Merci à toi que je cherche encore ☺.

**Last update ! :** Je crois bien que ma formation de chercheur s'est achevée en cette fin d'année 2009. J'ai enfin trouvé ma perle rare, et celle là je la garde...

Merci Gatine pour m'avoir attendu tout ce temps ☺, et surtout pour tout ce que tu es en train de chambouler dans ma petite vie...

**F. DESCHAMPS, Novembre 2009**

*(après une longue nuit de travail sur ce manuscrit, ceci expliquant cela...)*





---

## — RÉSUMÉ —

Les serpentinites (roches ultramafiques hydratées contenant environ 13 wt.% d'eau) sont particulièrement abondantes dans la lithosphère océanique formée aux dorsales lentes. En parallèle, il est acquis que les serpentinites sont aussi présentes le long du plan de subduction, et dans la partie hydratée du coin mantellique. Dans ce contexte, elles sont stables jusqu'à des profondeurs de 100 à 170 km correspondant à leur température de déstabilisation de l'ordre de 650-700°C (*antigorite breakdown*). De nombreux travaux ont montré que les serpentinites provenant de ces deux contextes étaient fortement enrichies en éléments mobiles dans les fluides (e.g. As, Sb, B, Li, Ba, Sr, U, Pb, Cs). L'objectif de ce travail de thèse est d'identifier la ou les phases porteuses de ces éléments dans les serpentinites et d'évaluer le comportement des éléments traces et des Terres Rares au cours de la serpentinisation.

L'étude géochimique *in situ* des phases serpentineuses (chrysotile, lizardite et antigorite) par LA-HR-ICP-MS nous permet de montrer la non mobilité des Terres Rares au cours de la serpentinisation des olivines et des pyroxènes. Par contre, nous observons un enrichissement systématique en éléments mobiles (As, Sb, B, Li, Ba, Sr, U, Pb, Cs) dans les minéraux serpentineux. Une étude comparative entre des serpentinites abyssales subduites et exhumées provenant de l'arc des Grandes Antilles (Cuba et République Dominicaine) et des serpentinites abyssales (MARK zone) nous permet d'affirmer que les éléments mobiles incorporés dans les serpentinites ne sont pas remobilisés lors du métamorphisme prograde de subduction. Ces dernières peuvent donc transférer ces éléments à des profondeurs importantes, au-delà de 150 km.

A partir de l'étude des serpentinites du Tso Moriri (Ladakh, Himalaya), issues de l'hydratation du coin mantellique, nous observons aussi un enrichissement en éléments mobiles (Sb, As, B, U, Pb, Cs, Li). Si le bore et l'uranium sont enrichis indépendamment du minéral primaire, Sb et As sont enrichis préférentiellement dans les olivines serpentinisées, tandis que Pb, Cs et Li sont enrichis dans les orthopyroxènes serpentinisés. Cet enrichissement différentiel traduit la déshydratation progressive des sédiments subduits et l'incorporation successive d'éléments mobiles en fonction de la température de serpentinisation de l'olivine (< 300°C) et du pyroxène (> 300°C).

En parallèle, une étude expérimentale en autoclave hydrothermale (2<P<4 kbars ; 200<T<500°C) et en presse piston cylindre (P = 40 kbars ; T = 500°C) a permis de confirmer l'incorporation du Li et de Sb dans le réseau cristallin des phases serpentineuses. De plus, l'étude isotopique du Li dans les serpentinites de synthèse a permis de mettre en évidence un fractionnement isotopique de cet élément en fonction de la nature de la phase serpentineuse. Le  $\Delta^7\text{Li}_{(\text{solide-fluide})}$  dans les chrysotiles est positif, tandis que les antigorites et lizardites présentent un  $\Delta^7\text{Li}_{(\text{solide-fluide})}$  négatif. Ce fractionnement isotopique traduit l'incorporation préférentielle du  $^7\text{Li}$  dans les tubes de chrysotiles et du  $^6\text{Li}$  dans les réseaux cristallins de la lizardite et de l'antigorite.

Ainsi, nous confirmons par cette étude le rôle majeur des serpentinites comme vecteurs de l'eau et des éléments mobiles depuis la lithosphère océanique vers le manteau profond, et donc leur participation au recyclage de ces éléments dans les zones de subduction. Il est fortement suspecté que leur déshydratation dans ce contexte soit à même de participer à la fusion partielle du coin mantellique et permettrait alors d'expliquer les enrichissements en éléments mobiles observés dans les laves d'arc (As, U, Pb, Sb, B, Li).

**Mots clés :** Serpentinites; Zone de subduction; Minéraux serpentineux; Coin mantellique hydraté; Péridotites abyssales; Géochimie des éléments mobiles; LA-ICP-MS; Synthèse de phases serpentineuses.

## — ABSTRACT —

Serpentinites (hydrated ultramafic rocks, 13 wt.% water) are particularly abundant in the oceanic lithosphere formed at slow-spreading ridges. Additionally, it is assumed that serpentinites are also present along the subduction plane, and in the hydrated part of mantle wedge. In this context, they are stable until depths of 100 to 170 km, corresponding to their destabilization at 650-700 °C (“antigorite breakdown”). Previous studies have shown that the serpentinites from oceanic and subduction environments could be significantly enriched in fluid-mobile elements (eg As, Sb, B, Li, Ba, Sr, U, Pb, and Cs). The aim of this Ph-D thesis is to identify the hosting phases for these elements into serpentinites, and to evaluate the behavior of trace and Rare Earth elements during serpentinization.

In situ geochemical study of serpentine phase (chrysotile, lizardite and antigorite) using a LA-HR-ICP-MS allows us to demonstrate the no mobility of Rare Earths elements during serpentinization of olivine and pyroxene. Additionally, we observe a systematic enrichment in fluid-mobile elements (As, Sb, B, Li, Ba, Sr, U, Pb, and Cs) into serpentine minerals. A comparative study between subducted and exhumed abyssal serpentinites from Greater Antilles accretionary prism (Cuba and Dominican Republic) and abyssal serpentinites (MARK area) demonstrate that fluid-mobile elements incorporated into serpentines are not remobilized then during subduction prograde metamorphism. Serpentine phases can transfer these elements at great depths superior than 150 km.

During the study of the Tso Moriri serpentinites (Ladakh, Himalaya), which are derived from the hydration of the mantle wedge, we observed also an enrichment in fluid-mobile elements (Sb, As, B, U, Pb, Cs, Li). Boron and uranium are enriched without relation with primary minerals whereas Sb and As are preferentially enriched in serpentinized olivines and Pb, Cs, and Li are enriched in serpentinized orthopyroxenes. This differential enrichment reflects the gradual dehydration of subducting sediments and the successive incorporation of fluid-mobile elements depending on the temperature of serpentinization of olivine (< 300°C) and pyroxene (> 300°C).

Additionally, an experimental study using cold-seal hydrothermal vessels (2<P<4 kbars ; 200<T<500°C) and end-loaded piston-cylinder (P = 40 kbars ; T = 500°C) has confirmed the incorporation of Li and Sb in the crystal network of serpentine phases. Moreover, study of Li-isotopes from synthesized serpentine has shown an isotopic fractionation of this element depending on the nature of serpentine phases. The  $\Delta^7\text{Li}_{(\text{solid-fluid})}$  from chrysotile is positive, while in antigorite and lizardite, the  $\Delta^7\text{Li}_{(\text{solid-fluid})}$  is negative. This isotopic fractionation reflects the preferential incorporation of  $^7\text{Li}$  within the tubes of chrysotiles and  $^6\text{Li}$  within the crystal network of lizardites and antigorites.

We confirm in this study, the role of serpentinites as a sink for water and fluid-mobile elements from the oceanic lithosphere to the deep mantle, and thus they contribute actively in the recycling of these elements in subduction zones. It is strongly suspected that their dehydration in this context can trigger the partial melting of mantle wedge and subsequently explain the enrichment in fluid-mobile elements observed in arc lavas (As, U, Pb, Sb, B, Li).

**Mots clés :** Serpentinites; Subduction zone; Serpentine phases; Hydrated mantle wedge; Abyssal peridotites; Fluid-mobile elements geochemistry; LA-ICP-MS; Serpentine phases synthesis.

## — SOMMAIRE —

<b>RÉSUMÉ .....</b>	<b>p. VII</b>
---------------------	---------------

<b>ABSTRACT .....</b>	<b>p. VIII</b>
-----------------------	----------------

<b>SOMMAIRE .....</b>	<b>p. IX</b>
-----------------------	--------------

<b>LISTE DES FIGURES ET TABLES .....</b>	<b>p. XV</b>
--	--------------

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>p. 1</b>
--------------------------	-------------

<b>Problématique.....</b>	<b>p. 3</b>
---------------------------	-------------

<b>Objectifs .....</b>	<b>p. 3</b>
------------------------	-------------

<b>Organisation du mémoire .....</b>	<b>p. 6</b>
--------------------------------------	-------------

<b>I. SYNTHÈSE DES CONNAISSANCES SUR LES SERPENTINITES ASSOCIÉES AUX ZONES DE SUBDUCTION .....</b>	<b>p. 9</b>
--	-------------

<b>I.1.) Généralités sur les zones de subduction.....</b>	<b>p. 11</b>
---	--------------

I.1.a.) Les zones de subduction .....	p. 11
---------------------------------------	-------

I.1.b.) La lithosphère océanique subduite .....	p. 15
---	-------

I.1.c.) Le coin mantellique .....	p. 17
-----------------------------------	-------

I.1.d.) Le rôle de l'eau .....	p. 19
--------------------------------	-------

<b>I.2.) Généralités sur les serpentinites et leurs minéraux associés .....</b>	<b>p. 23</b>
---	--------------

I.2.a.) Définition et généralités .....	p. 23
---	-------

<i>Serpentinites</i> .....	p. 23
----------------------------	-------

<i>Serpentinisation</i> .....	p. 23
-------------------------------	-------

- <i>En contexte divergent</i> .....	p. 26
--------------------------------------	-------

- <i>En contexte convergent</i> .....	p. 28
---------------------------------------	-------

<i>Serpentines et phases associées</i> .....	p. 30
--	-------

<i>Assemblages minéralogiques</i> .....	p. 32
---	-------

I.2.b.) Cristallographie et minéralogie des serpentines .....	p. 33
---	-------

<i>Lizardite</i> .....	p. 35
------------------------	-------

<i>Chrysotile</i> .....	p. 36
-------------------------	-------

<i>Antigorite</i> .....	p. 38
-------------------------	-------

I.2.c.) Pétrographie des serpentines .....	p. 39
--	-------

I.2.d.) Stabilité des serpentines .....	p. 40
---	-------

<b>I.3.) Les serpentinites en contexte de subduction .....</b>	<b>p. 45</b>
--	--------------

I.3.a.) Évidences géophysiques de la présence et du rôle des serpentinites en contexte de subduction .....	p. 45
---	-------

I.3.b.) Évidences géochimiques du rôle des serpentinites en contexte de subduction .....	p. 50
---	-------

I.3.c.) Les questions en suspens .....	p. 57
--	-------



## **II. CONTEXTE GÉOLOGIQUE DES ZONES D'ÉTUDES ET GÉOCHIMIE DES SERPENTINITES ASSOCIÉES..... p. 59**

### **Partie A. - L'Arc des Grandes Antilles.....p. 61**

#### **II.1.) Évolution géodynamique de l'Arc des Grandes Antilles .....p. 61**

#### **II.2.) Île de Cuba .....p. 65**

##### II.2.a.) Contexte géologique de l'île de Cuba.....p. 65

##### II.2.b.) Géochimie des serpentinites cubaines .....p. 67

##### *Localisation des échantillons .....p. 67*

##### *Pétrologie et minéralogie .....p. 68*

##### *Éléments majeurs sur roche totale.....p. 74*

##### *Éléments traces sur roche totale.....p. 77*

#### **II.3.) Île d'Hispaniola : République Dominicaine .....p. 79**

##### II.3.a.) Contexte géologique de la République Dominicaine .....p. 79

##### II.3.b.) Géochimie des serpentinites dominicaines .....p. 82

##### *Localisation des échantillons .....p. 82*

##### *Pétrologie et minéralogie .....p. 82*

##### *Éléments majeurs sur roche totale.....p. 89*

##### *Éléments traces sur roche totale.....p. 91*

#### **II.4.) Exemples de serpentinites abyssales subduites et exhumées et de zone de mélange à l'interface plaque subduite/coin mantellique .....p. 98**

### **Partie B. - La Chaîne Himalayenne .....p. 93**

#### **II.5.) Évolution géodynamique de la Chaîne Himalayenne .....p. 98**

#### **II.6.) Zone du Ladakh et unité du Tso Morari .....p. 101**

##### II.6.a.) Contexte géologique de la zone du Tso Morari .....p. 101

##### II.6.b.) Géochimie des serpentinites du Tso Morari .....p. 104

##### *Localisation des échantillons .....p. 104*

##### *Pétrologie et minéralogie .....p. 104*

##### *Éléments majeurs sur roche totale.....p. 109*

##### *Éléments traces sur roche totale.....p. 112*

#### **II.7.) Exemple de coin mantellique hydraté .....p. 114**

## **III. CARACTÉRISATION GÉOCHIMIQUE *IN SITU* DES PHASES SERPENTINEUSES OCÉANIQUES SUBDUITES..... p. 117**

#### **III.1.) Du comportement des éléments mobiles incorporés dans les serpentines lors de la subduction .....p. 120**

##### III.1.a.) Problématique de l'étude.....p. 120

##### III.1.b.) Stratégie et approche analytique de l'étude .....p. 123

#### **III.2.) Article 1: "Behavior of fluid-mobile elements in serpentines from abyssal to subduction environments: Examples from Cuba and Dominican Republic".....p. 127**

##### Abstract.....p. 128

##### 1. Introduction .....p. 129

##### 2. Sampling.....p. 129

##### *2.1. Cuban serpentinites .....p. 130*

##### *2.2. Dominican serpentinites.....p. 130*

##### 3. Analytical procedure .....p. 131

3.1. Whole rock major and trace element compositions .....	p. 131
3.2. Lead isotopes.....	p. 134
3.3. Minerals characterization .....	p. 134
4. Results.....	p. 138
4.1. Petrology of serpentinites .....	p. 138
4.2. Whole rock major and trace element compositions .....	p. 138
4.3. Lead isotopes composition .....	p. 140
4.4. Mineral trace element compositions.....	p. 140
4.4.1. Serpentine phases .....	p. 140
4.4.2. Amphiboles - Pyroxenes .....	p. 144
4.4.3. Chlorites .....	p. 146
4.4.4. Iron oxides.....	p. 147
5. Discussion .....	p. 148
5.1. Protoliths and primary minerals.....	p. 148
5.2. Preservation of the abyssal signature for subducted/exhumed serpentinites.....	p. 149
5.2.1. Hydrothermal origin for serpentinitization process .....	p. 149
5.2.2. Particular behavior of elements with large ionic radius.....	p. 151
5.2.3. Others hydrated phases.....	p. 152
5.2.4. No mobility of fluid-mobile elements during subduction-related metamorphism.....	p. 153
5.3. Identification of metasomatising fluids and geodynamic implications .....	p. 153
5.3.1. Contribution of sediments.....	p. 153
5.3.2. Where is acquired the sedimentary signature? ...	p. 155
5.4. Transfer of the “abyssal signature” to the mantle wedge .....	p. 156
5.4.1. Geochemical differences between mantle and abyssal serpentines: source and nature of hydrating fluid .....	p. 156
5.4.2. Arsenic and Antimony: tracers of sedimentary influence .....	p. 156
6. Conclusion .....	p. 158
References .....	p. 159
Appendix.....	p. 165
<b>III.3.) Article 2: “Serpentinites act as sponges for fluid-mobile elements in abyssal and subduction zone environments” .....</b>	<b>p. 171</b>
Abstract.....	p. 172
1. Introduction .....	p. 172
2. Samples and method.....	p. 173
3. Geochemistry of serpentine phases .....	p. 174
4. Origin and timing of fluid-mobile elements enrichments .....	p. 174
5. Serpentinities: A sponge for fluid-mobile elements .....	p. 178
References .....	p. 179

## **IV. CARACTÉRISATION GÉOCHIMIQUE IN SITU DES PHASES SERPENTINEUSES DU COIN MANTELLIQUE ..... p. 183**

<b>IV.1.) Du comportement des éléments mobiles lors de leur incorporation dans les serpentines néoformées au niveau du coin mantellique.....</b>	<b>p. 185</b>
IV.1.a.) Problématique de l'étude .....	p. 185
IV.1.b.) Stratégie et approche analytique de l'étude.....	p. 189

<b>IV.2.) Article 3: “In situ characterization of serpentinites from forearc mantle wedges : Timing of serpentinization and behavior of fluid-mobile elements in subduction zones” (Deschamps et al., 2009) .....</b>	<b>p. 191</b>
Abstract.....	p. 192
1. Introduction .....	p. 192
2. Geological setting and sample selection .....	p. 193
3. Analytical techniques .....	p. 195
3.1. <i>Whole rock trace element composition</i> .....	p. 195
3.2. <i>Lead isotopes</i> .....	p. 197
3.3. <i>Minerals characterization</i> .....	p. 197
4. Results.....	p. 204
4.1. <i>Whole rock trace element compositions</i> .....	p. 204
4.2. <i>Lead isotopes compositions</i> .....	p. 206
4.3. <i>Mineral trace element compositions</i> .....	p. 206
5. Discussion .....	p. 211
5.1. <i>Nature of peridotite protoliths and origin of hydrating fluids</i> ...	p. 211
5.2. <i>Preservation of the trace element signature of primary minerals during serpentinization</i> .....	p. 212
5.2.1. <i>Rare earth elements</i> .....	p. 213
5.2.2. <i>Trace and minor elements</i> .....	p. 213
5.3. <i>Sites of highly incompatible and fluid-mobile elements in subduction-related serpentinites</i> .....	p. 214
5.3.1. <i>Arsenic and antimony</i> .....	p. 214
5.3.2. <i>Light elements: lithium and boron</i> .....	p. 215
5.3.3. <i>Uranium, thorium, and lead systematics</i> .....	p. 215
5.3.4. <i>High field strength elements (Nb, Ta, Zr, Hf)</i> .....	p. 216
5.4. <i>Incorporation of fluid-mobile elements in the Tso Moriri serpentinites: A two stage process</i> .....	p. 217
5.5. <i>Himalayan serpentinites: Particular case of metasomatised mantle wedge?</i> .....	p. 221
6. Conclusion .....	p. 222
References .....	p. 223
Appendix.....	p. 229

## **V. CARACTÉRISATION EXPÉRIMENTALE ..... p. 235**

<b>V.1.) Protocole expérimental .....</b>	<b>p. 237</b>
V.1.a.) Problématique et objectifs de l'étude .....	p. 237
V.1.b.) Moyens expérimentaux .....	p. 240
V.1.c.) Préparation des échantillons .....	p. 242
<i>Talc (<math>Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2</math>)</i> .....	p. 242
<i>Brucite (<math>Mg(OH)_2</math>)</i> .....	p. 242
<i>Chrysotile-Lizardite (<math>Mg_3Si_2O_5(OH)_4</math>)</i> .....	p. 242
<i>Antigorite (<math>Mg_4Si_3O_{10}(OH)_2</math>)</i> .....	p. 244
<i>Incorporation d'éléments mobiles</i> .....	p. 244
<i>Préparation des capsules expérimentales en or</i> .....	p. 246
<b>V.2.) Résultats .....</b>	<b>p. 247</b>
V.2.a.) Bore et chlore .....	p. 247
V.2.b.) Antimoine .....	p. 250
<b>V.3.) Article 4: “The effect of chrysotile nanotubes on the serpentine-fluid Li-isotopic fractionation” (Wunder et al., 2010) .....</b>	<b>p. 256</b>
Abstract.....	p. 257
1. Introduction .....	p. 257
2. Experimental and analytical methods .....	p. 259

2.1. Experimental .....	p. 259
2.2. Analytical.....	p. 261
2.2.1. Powder X-ray diffraction (XRD) .....	p. 261
2.2.2. Transmission electron microscopy (TEM) .....	p. 261
2.2.3. Infrared (IR) spectroscopy .....	p. 261
2.2.4. Multi collector-inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) .....	p. 262
3. Results.....	p. 262
3.1. Description of run products .....	p. 262
3.1.1. XRD .....	p. 262
3.1.2. TEM .....	p. 263
3.1.3. IR spectroscopy .....	p. 264
3.1.4. Li-contents measured by MC-ICP-MS .....	p. 266
3.2. Fractionation of Li-isotopes between serpentine varieties and fluid .....	p. 267
4. Discussion .....	p. 268
5. Conclusions .....	p. 270
References .....	p. 271
<b>V.4.) Conclusions et limites de la méthode .....</b>	<b>p. 274</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>p. 275</b>
Caractéristiques géochimiques des serpentinites et minéraux associés en contexte de subduction .....	p. 276
Du rôle des serpentines dans le recyclage des éléments en contexte de subduction .....	p. 278
Perspectives.....	p. 281
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>p. 283</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>p. i</b>
<b>Annexe I : Protocoles analytiques .....</b>	<b>p. iii</b>
1. Broyage des échantillons.....	p. v
2. Procédure d'attaque et d'analyse des échantillons pour les mesures d'éléments traces par ICP-MS .....	p. v
2.1 LGCA Grenoble .....	p. v
2.1.1. Principe de l'analyse par ICP-MS .....	p. v
2.1.2. Attaque des échantillons.....	p. vi
2.1.3. Préparation des solutions mères .....	p. vii
2.1.4. Préparation des solutions filles .....	p. vii
2.1.5. Valeurs des standards internationaux et validité des mesures par ICP-MS .....	p. vii
2.2 Géosciences Montpellier.....	p. xiv
3. Procédure d'attaque et d'analyse des échantillons pour les mesures isotopiques du Plomb .....	p. xiv
3.1. Attaque des échantillons.....	p. xiv
3.2. Séparation du Plomb .....	p. xv
3.3. Passage sur colonne .....	p. xv
3.4. Mesure des teneurs en Plomb et calcul des rendements .....	p. xvi
3.5. Mesures isotopiques sur MC-ICP-MS.....	p. xvi

3.6. Préparation des solutions pour les mesures isotopiques.....	p. xvii
3.7. Dérive du standard.....	p. xvii
3.8. Vérification des données et calcul des incertitudes .....	p. xix
4. Analyses minéralogiques à la microsonde électronique.....	p. xix
5. Procédure pour l'analyse <i>in situ</i> des échantillons par HR-ICP-MS couplé à l'ablation laser.....	p. xx
5.1. Moyens analytiques .....	p. xx
5.2. Principe de l'analyse par LA-HR-ICP-MS .....	p. xxi
5.3. Quantification et standardisation.....	p. xxii
5.4. Limites de la méthode dans le cas de notre étude.....	p. xxiii
<b>Annexe II : Analyses minéralogiques .....</b>	<b>p. xxv</b>
Serpentines (Himalaya).....	p. xxvi
Serpentines (République Dominicaine).....	p. xxx
Serpentines (Cuba).....	p. xxxiii
Olivines/Pyroxènes .....	p. xxxviii
Oxydes.....	p. xliii
Talc/Chlorite/Amphibole .....	p. xlvi
<b>Annexe III : Diffraction rayons X .....</b>	<b>p. li</b>
CH 98A & CH 98B.....	p. lii
CH 146 & CU 54.....	p. liii
CU 56 & CU 62.....	p. liv
CU 63 & CU 65.....	p. lv
RD 8E & RD 34C.....	p. lvi
RD 57 & RD 94.....	p. lvii
RD06 52A .....	p. lvii

## — LISTE DES FIGURES ET TABLES —

- Figure I.1:** Localisation des principales zones de subduction (traits rouges) à la surface de la Terre, d'après [Arrial \(2009\)](#). Les trois zones d'étude de ce mémoire sont indiquées par des étoiles (Cuba, République Dominicaine et Tso Moriri, Himalaya) ..... p. 12
- Figure I.2:** Schéma illustrant le rôle des zones de subduction dans l'évolution de la Terre solide, suivant le modèle d'usine de subduction (The subduction factory) proposé par [Tatsumi \(2005\)](#). Le matériel de base (sédiments océaniques, croûte océanique, lithosphère mantellique et partie du coin mantellique) est injecté dans "l'usine" et retransformé en magmas d'arc et croûte continentale. Les résidus, tels que les composants de la plaque subductée géochimiquement modifiés et la croûte inférieure mafique d'arc délamainée, sont transportés et stockés dans le manteau inférieur, avant d'être recyclés dans les panaches mantelliques (à l'origine du magmatisme de point chaud). (EMI = manteau enrichi de type I ; EMII = manteau enrichi de type II ; HIMU = manteau de type "high- $\mu$ ") ..... p. 13
- Figure I.3:** Répartition des faciès métamorphiques au sein de la croûte océanique subduite (d'après [Hacker, 1996](#) ; [Perrillat, 2005](#)). La répartition des faciès a été calculée à partir d'un modèle thermique de croûte en subduction à une vitesse  $V = 10$  cm/an. L'épaisseur de la croûte a été exagérée d'un facteur 5 afin d'en faciliter la lisibilité ..... p. 14
- Figure I.4:** *Gauche* : Log schématique d'une section de lithosphère océanique (cas d'une ride rapide ; [Boudier & Nicolas, 1985](#)). *Droite* : Reconstruction schématique d'un fond océanique Téthysien du Jurassique (cas d'une ride lente) basée sur des observations de terrains d'ophiolites (essentiellement dans la zone du Queyras, Alpes française ; [Lagabrielle & Cannat, 1990](#)). Noter la position des basaltes reposant directement sur le manteau serpentinsé ..... p. 15
- Figure I.5:** Modèle conceptuel illustrant la structure et l'évolution tectonique et métamorphique de la lithosphère océanique subduite formée en contexte de ride lente ([Ranero et al., 2005](#)). La topographie de la plaque au niveau de l'avant-fosse a été exagérée afin de mieux faire ressortir les déformations associées au plongement de la plaque. Les plans de failles associées aux tremblements de terre sont projetés à la surface supérieure de la plaque subduite, ainsi que sur le plan de coupe verticale. L'hydratation de la croûte océanique est schématisée par les pointillés noirs ..... p. 17
- Figure I.6:** Diagramme de phase et teneur en eau d'un MORB et d'une Lherzolite ([Arrial, 2009](#) ; modifié d'après [Hacker et al., 2003](#)). Les positions des solidus sont issues du modèle de fusion anhydre et hydraté de [Katz et al. \(2003\)](#).  
*Gauche* : SBI: schistes bleus à lawsonite; PA: prehnite-actinolite; PP: prehnite-pumpellyite; SBe: schistes bleus à épidote; SBje: schistes bleus à jadéite et épidote; Ea: écolite à amphibole; Aeg: amphibolite à épidote et grenat; Ae: amphibolite à épidote; Ag: amphibolite à grenat.  
*Droite* : Wsc: wherlite à serpentine et chlorite; Dcst: dunite à serpentine, chlorite et trémolite. Les faciès DEF, U, et K sont des compositions intermédiaires. Les teneurs en eau respectives de chacun des faciès sont présentées dans la [table I.1](#) ..... p. 20
- Figure I.7:** Diagrammes ternaires présentant les compositions  $RO'-SiO_2-H_2O$  renormalisées pour des dunites (a), harzburgites (b) et pyroxénites (c) serpentinsées. On note que le rapport d'oxydes reste constant pendant la serpentinsation.  $RO'$  est défini comme la somme  $MgO+CaO+Fe$  total (sous la forme  $FeO+MnO+NiO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ ).  
 Modifié d'après la figure de [Bogolepov \(1970\)](#) ..... p. 25
- Figure I.8:** Schéma illustrant les différents contextes géologiques propices à la serpentinsation ([Kerrick, 2002](#)).  
 De droite à gauche (rectangle) :  
 - Serpentinsation à l'aplomb de la ride au niveau des zones de fractures transformantes  
 - Serpentinsation au niveau de cellules convectives hydrothermales à l'aplomb des rides lentes.  
 - Serpentinsation au niveau de la fosse de subduction, de par la formation de failles normales due au plongement de la plaque en subduction, provoquant un régime extensif localisé.  
 - Serpentinsation du coin mantellique par percolation des fluides relâchés depuis la plaque subduite lors de sa déshydratation ..... p. 28
- Figure I.9:** Couches tétraédriques (haut) et tétraédriques (bas) constitutives des phyllosilicates (d'après [Klein & Hurlbut, 1993](#)) ..... p. 33
- Figure I.10:** Structures cristallographiques des serpentines : A = lizardite ; B = chrysotile ; C = antigorite. Les triangles représentent les tétraèdres silicatés et les carrés symbolisent les octaèdres magnésiens ([Mével et al., 2003](#)) ..... p. 35

- Figure I.11:** Structure cristallographique de la lizardite-1T. A.) Vue selon la direction [010]. B.) Vue selon la direction [001] (d'après les positions atomiques de Mellini, 1982). Les tétraèdres sont représentés en violet et les octaèdres en jaune. Les atomes de Si sont figurés en bleu, les atomes d'O en rouge, les atomes d'H en rose et les atomes de Mg en jaune. La maille cristallographique est soulignée par le cadre noir en pointillé.  
Reproduit d'après Auzende (2003) ..... p. 36
- Figure I.12:** Schéma des deux modes d'enroulement des feuillets pour le chrysotile.  
A.) Enroulement cylindrique  
B.) Enroulement spiral et hélicoïdal..... p. 37
- Figure I.13:** Structure cristallographique de l'antigorite. La longueur A représente la longueur d'onde de la modulation.  
Reproduit d'après Auzende (2003) ..... p. 38
- Figure I.14:** Schéma illustrant les projections selon [010] (haut) et [001] (bas) de la structure de l'antigorite (modifié d'après Grobety, 2003 ; Kunze, 1958, 1961 ; Mellini *et al.*, 1987).  
Le polysome représenté possède un nombre de tétraèdre  $m = 19$  au sein d'une longueur d'onde A. Les anneaux à 4 et 8 tétraèdres sont notés Q et les anneaux à six tétraèdres au niveau des inversions sont notés P ..... p. 38
- Figure I.15:** Diagramme Pression-Température dans le système  $MgO-SiO_2-H_2O$ , illustrant notamment les champs de stabilité théorique du chrysotile et de l'antigorite (Berman *et al.*, 1986).  
La zone grisée représente le champ de stabilité des phases serpentineuses.  
Chr. = chrysotile ; Ant. = antigorite ; Br. = brucite ; Fo. = forstérite ;  $H_2O$  = eau ; En. = enstatite ; An. = antophyllite ; Qtz. = quartz ..... p. 41
- Figure I.16:** Diagramme Pression-Température illustrant les champs de stabilités de la lizardite, du chrysotile et de l'antigorite (Caruso & Chernosky, 1979). Les chiffres entourés sur les courbes de réactions réfèrent aux travaux suivants : (1) Johannes (1968), (2) Chernosky (1973), (3) Evans *et al.* (1976), (4) Caruso & Chernosky (1979), (5) Chernosky (1973), (6) O'Hanley & Wicks (1995). Les limites du champ de la lizardite sont fonction de sa teneur en aluminium donnée en xAl par le chiffre entre parenthèse (xAl = 0.2 équivaut à  $Al_2O_3 = 3.7$  wt.% ; xAl = 0.5 équivaut à  $Al_2O_3 = 9.2$  wt.%). Liz. = lizardite ; Chr. = chrysotile ; Ant. = antigorite ; Bruc. = brucite ; Fo. = forstérite..... p. 42
- Figure I.17:** Diagramme Pression-Température illustrant les limites du champ de stabilité de l'antigorite définies par des travaux expérimentaux. La courbe noire (A) et le champ gris clair associé sont définis par les travaux d'Ulmer & Trommsdorff (1995) et montrent la réaction de déstabilisation de l'antigorite en forstérite+talc. Les courbes de réaction se rencontrent en un point invariant (2.1 GPa, 730°C).  
Les symboles utilisés sont :  $\blacksquare$  = antigorite ;  $\blacklozenge$  = forstérite + talc ;  $\blacksquare$  = forstérite + enstatite ;  $\blacklozenge$  = forstérite + talc (7) ;  $\oplus$  = phase A + enstatite = 10 Å. La courbe rouge (B) et le champ gris foncé associés font suite aux travaux de Wunder & Schreyer (1997) et représentent le champ de stabilité de l'antigorite dans le système MSH. Les courbes notées (I), (II) et (III) correspondent aux trajets PT théoriques pour une croûte océanique subduite et ce pour différents âges (Peacock, 1990).  
Les courbes et droites en couleur (notées (C) à (I)) montrent les résultats d'études antérieures concernant la limite thermique supérieure de stabilité pour l'antigorite : (C) Khodyrev & Agoshkov (1986) ; (D) Yamamoto & Akimoto (1977) ; (E) Kitahara *et al.* (1966) ; (F) Johannes (1975) ; Evans *et al.* (1976) ; (G) Yoder (1966) ; (H) Bowen & Tuttle (1949) ; (I) Scarfe & Wyllie (1967).  
Le carré rouge représente le champ PT théorique de déstabilisation de l'antigorite en contexte de subduction.) ..... p. 43
- Figure I.18:** Image des perturbations des vitesses des ondes S au travers de la zone de subduction des Cascades (Bostock *et al.*, 2002) indiquant la serpentisation d'une partie du coin mantellique. ... p. 45
- Figure I.19:** Diagramme des rapports de Poisson en fonction de la densité ( $kg.m^{-3}$ ) pour différents minéraux communs (Christensen, 2004). ..... p. 45
- Figure I.20:** Modèle numérique 2D de l'évolution de la subduction d'une lithosphère océanique issue d'une ride lente (Gorczyk *et al.*, 2007). Les symboles colorés réfèrent aux diagrammes trajets P-T-t (droite) de différentes lithologies subduites puis exhumées. La lettre "m" dans la légende signale les lithologies partiellement fondues. Ce modèle reproduit l'évolution du complexe HP de Rio San Juan dans la zone de mélange à serpentinites localisée dans le nord de l'île de la République Dominicaine. Ce modèle prédit l'existence d'un chenal à serpentinites pour expliquer l'exhumation des roches de haute pression..... p. 47
- Figure I.21:** a.) Coupe schématique d'une zone de subduction. Noter la relation entre le prisme d'accrétion et le chenal de subduction à serpentinites. La limite du coin mantellique serpentinisé est marquée par l'isotherme 650°C.  
b.) Coupe détaillée du chenal de subduction à serpentinites (60 km de long depuis 40 jusqu'à 100 km de profondeur). Le chenal est à l'intersection entre la croûte océanique subduite et en cours de déshydratation et le coin mantellique anhydre. Il est constitué d'un mélange tectonique de serpentinites provenant à la fois de la lithosphère océanique descendante (ride lente) et du coin



- mantellique hydraté, et contient des blocs “exotiques” de metabasalt, métagabbros et métasédiments provenant de la croûte océanique (Hattori & Guillot, 2007). En raison de la faible densité et viscosité des serpentinites, ainsi que de la forme triangulaire du coin mantellique serpentinitisé, le matériel descendant est progressivement remonté (Guillot *et al.*, 2007).
- c.) Diagramme P-T des flux aqueux représenté en b.) (Bebout & Barton, 1989). La solubilité du quartz dans l'eau est montré par les isocontours (en % ; Walther & Helgeson, 1977). Les champs de stabilité des schistes bleus (B), schistes verts (V) et amphibolites (A) sont aussi montrés (Sorensen, 1986 ; Bebout & Barton, 1989).
- (modifié d'après Guillot *et al.*, 2009 et Bebout & Barton, 1989). ..... p. 49
- Figure I.22:** Schéma illustrant la mise en place du magmatisme d'arc d'après Wilson (1989). Durant sa subduction, la plaque océanique plongeante va subir un métamorphisme progressif qui va tendre à libérer les fluides dans le coin mantellique. Ces derniers vont conduire à la fusion partielle des péridotites. Quand le taux de fusion est suffisamment important, les magmas s'extraitent et remontent au sein du manteau puis de la croûte et vont former le front volcanique. Cette remontée est accompagnée d'une différenciation magmatique, d'interactions avec l'encaissant mantellique ou crustale et de mélanges avec d'autres magmas plus ou moins différenciés. Modifié d'après Perrillat (2005). ..... p. 50
- Figure I.23:** Variations géochimiques en certains éléments mobiles (As, Sb, Ba, B, Th, Cs, valeurs en ppm) dans des laves échantillonnées le long d'une coupe à travers l'arc des îles Kuriles (Valeurs provenant de Ryan *et al.*, 1995). La profondeur du plan de Benioff-Wadati associé a été déterminée d'après les travaux de Isacks & Barazangi (1977) et Gill (1981) ; valeurs estimées à  $\pm 10$  km..... p. 53
- Figure I.24:** *Gauche* : Représentation schématique illustrant le rôle du coin mantellique serpentinitisé sur la formation des magmas d'arc. Ce dernier reçoit continuellement des fluides depuis la plaque descendante, et s'enrichit en éléments mobiles (As, Sb, Pb, Sr) et en Terres Rares légères (LREE). Entraîné par le mouvement descendant de la lithosphère océanique, les serpentinites du coin mantellique sont transportées en profondeur. Une fois qu'elles atteignent une température de 600-700°C (Ulmer & Trommsdorff, 1995 ; Wunder & Schreyer, 1997), soit une certaine de kilomètres de profondeur, elles se déstabilisent et relâchent près de 13 wt.% d'eau au sein du coin mantellique. Cette eau, en percolant dans le manteau, conduit à la formation des laves d'arc. *Droite* : Diagramme de stabilité P-T des serpentinites (champ vert, antigorite ; Ulmer & Trommsdorff, 1995 ; Wunder & Schreyer, 1997) en contexte de subduction. Sont aussi reportés les gradients géothermique de diverses zones de subduction (Fukao *et al.*, 1983 ; Furukawa, 1993 ; Peacock & Wang, 1999). Noter que la zone de déshydratation des serpentinites, suivant le contexte thermique, se situe entre 90 et 130 km de profondeur, ce qui correspond en moyenne à la position du front volcanique en surface (voir explication dans le texte). Modifié d'après Hattori & Guillot (2003). ..... p. 54
- Figure I.25:** Concentrations normalisées au manteau primitif pour une serpentinite (carré noir) et ses produits associés lors de sa déshydratation : phase fluide (champ gris ; les fluides ont été récupérés dans des trappes à diamants) et résidus à olivine, orthopyroxène et chlorite (champ noir) (travaux expérimentaux de Tenthorey & Hermann, 2004). ..... p. 55
- Figure I.26:** Modèle numérique 2D de déshydratation d'une croûte océanique subduite sous le Nicaragua (A) et le Costa Rica (B) (Rüpke *et al.*, 2002). Les contours d'intervalles de température représentent 100°C ; la température basale de l'asthénosphère est de 1300°C. Les lignes rouges, violettes et noires montrent le relargage d'eau depuis les sédiments, la croûte océanique et le manteau serpentinitisé respectivement. Pour le cas du Costa Rica, les colonnes sédimentaires, crustales et mantelliques contiennent respectivement  $1.1 \times 10^5$  kg.m<sup>-2</sup>,  $7.9 \times 10^5$  kg.m<sup>-2</sup> et  $1.3 \times 10^5$  kg.m<sup>-2</sup> d'eau ; pour le Nicaragua, les colonnes sédimentaires, crustales et mantelliques contiennent respectivement  $1.1 \times 10^5$  kg.m<sup>-2</sup>,  $3.6 \times 10^5$  kg.m<sup>-2</sup> et  $17.9 \times 10^5$  kg.m<sup>-2</sup> d'eau. Les courbes dans la partie supérieure des modèles (A) et (B) montrent les taux de déshydratation en fonction de la profondeur de panneau plongeant. En (C) et (D) sont reportés le pourcentage d'eau retenue par les différentes lithologies. Les sédiments perdent quasiment toute l'eau qu'ils transportent assez rapidement, tandis que la croûte et les serpentinites restent stables pour des profondeurs plus importantes. D'après les conclusions de Rüpke *et al.* (2002), les serpentinites sont la lithologie la plus efficace pour transporter de l'eau à grande profondeur au sein du manteau dans les zones de subduction. .... p. 56
- Figure I.27:** Modèle 3D conceptuel du processus de formation des panaches froids (*cold-plume*) depuis la partie du coin mantellique hydratée (Gerya & Yuen, 2003). ..... p. 57
- Figure II.1:** Carte satellitaire de la zone des Caraïbes (Google Earth, 2009) où sont reportées la localisation des grandes provinces géologiques de la région ainsi que la position des limites de plaques actuelles. Réalisé d'après les travaux de Calais *et al.* (1992), Draper *et al.* (1994) et Marchesi (2006). Les carrés rouges indiquent la localisation des zones d'études sur les îles de Cuba et d'Hispaniola..... p. 62
- Figure II.2:** Illustration des deux modèles les plus populaires permettant d'expliquer la formation de la province magmatique caribéenne (*Caribbean Large Igneous Province, CLIP*) autour de 92-88 Ma (Pindell *et*

- al.*, 2006). (A) Modèle "Pacifique" (e.g. [Burke, 1988](#) ; [Kerr et al., 2003](#)) et (B) modèle "Inter-américain" (e.g. [Pindell, 1993](#)). Voir explications dans le texte. .... p. 64
- Figure II.3:** Carte géologique de la partie centrale de l'île de Cuba (Zone Zaza, Arc Crétacé et Massif de l'Escambray) montrant la localisation des échantillons de serpentinites étudiés (rond noir = serpentinites issues du coin mantellique hydraté ; rond gris et blanc = respectivement serpentinites abyssales et cumulats subduits et exhumés). En encart : carte générale des Caraïbes. Carte modifiée d'après [Millan \(1993\)](#) et [Auzende \(2003\)](#). .... p. 66
- Figure II.4:** Microphotographies de lames minces.  
a.) et b.) Photographies de l'échantillon CU 54 en LPNA (lumière polarisée non analysée) et LPA (lumière polarisée analysée), respectivement, sous un grossissement x 12.5. Cette serpentinite présente une texture non-pseudomorphique avec un assemblage intimement lié de lattes d'antigorite et de talc.  
c.) et d.) Photographies de l'échantillon CU 54 en LPA sous un grossissement x 40 et x 100, respectivement, montrant en détail le détail de l'association antigorite-talc.  
e.) et f.) Photographies de l'échantillon CU 56 en LPNA et LPA, respectivement, sous un grossissement x 40. A noter la présence de bastite avec un cœur de pyroxène encore bien préservé. Le reste se compose d'un assemblage à lizardite plus ou moins lié à de la chlorite. Des veines recoupent l'ensemble et présentent des recrystallisations d'oxydes dues à la serpentinisation.  
g.) et h.) Photographies de l'échantillon CU 62 en LPNA et LPA, respectivement, sous un grossissement x 40. Cet échantillon présente des caractéristiques compatibles avec un cumulat océanique ; sa minéralogie est essentiellement constituée de trémolite, chlorite et rare édenite.  
i.) et j.) Photographies de l'échantillon CU 65 en LPNA et LPA, respectivement, sous un grossissement x 40. On y observe le reste d'une hornblende entouré d'une auréole de déstabilisation riche en talc. Le reste est constitué d'un assemblage à antigorite et chlorite présentant une texture non-pseudomorphique. .... p. 69
- Figure II.5:** Variations des teneurs en éléments majeurs ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NiO}$  (%) et  $\text{Mg}+\text{Fe}$ ) en fonction de  $\text{MgO}$  (%) pour les minéraux serpentiniteux et phases primaires (olivine et pyroxène) des serpentinites cubaines et dominicaines. Sont aussi reportées les mesures obtenues sur des serpentinites abyssales (ODP Leg 209, Holes 1268A, 1272A et 1274A : [Moll et al., 2007](#)). Noter la différence de composition entre des serpentinites formées au dépend de l'olivine primaire (forte teneur en  $\text{MgO}$  et  $\text{NiO}$ ) et du pyroxène primaire (forte teneur en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). .... p. 72
- Figure II.6:** Variations des teneurs en éléments majeurs ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NiO}$  (%) et  $\text{Mg}+\text{Fe}$ ) en fonction de  $\text{MgO}$  (%) pour les minéraux serpentiniteux et phases primaires (olivine et pyroxène) des serpentinites cubaines. Sont aussi reportées les mesures obtenues sur des serpentinites abyssales (ODP Leg 209, Holes 1268A, 1272A et 1274A : [Moll et al., 2007](#)). La légende est reportée en [Fig. II.5](#). .... p. 73
- Figure II.7:** Diagramme  $\text{Mg}/\text{Si}$  vs  $\text{Al}/\text{Si}$  pour les serpentinites cubaines. Les valeurs du manteau primitif estimées par [Hofmann \(1988\)](#) et [McDonough & Sun \(1995\)](#) sont respectivement représentées par une étoile blanche et grise. Les données obtenues sur des serpentinites issues du coin mantellique des Mariannes ([Savov et al., 2005](#) = triangle blanc ; [Parkinson & Pearce, 1995](#) = losange blanc) et sur des péridotites abyssales ([Niu, 2004](#) = rond noir) sont aussi reportées à titre de comparaison. Voir discussion dans le texte .... p. 74
- Figure II.8:** Spectres de Terres Rares normalisés aux chondrites ([McDonough & Sun, 1995](#)) des serpentinites provenant de la partie centrale de l'île de Cuba (c.f. localisation des échantillons sur la [figure II.3](#)). Le champ gris clair correspond aux spectres des péridotites abyssales étudiées par [Niu \(2004\)](#) ; le champ gris foncé représente les spectres les plus représentés dans les données de [Niu \(2004\)](#). .... p. 77
- Figure II.9:** Spectres multi-éléments étendus normalisés au manteau primitif ([McDonough & Sun, 1995](#)) des serpentinites provenant de la partie centrale de l'île de Cuba (c.f. localisation des échantillons sur la [figure II.3](#)). La légende est la même que celle utilisée en [figure II.8](#).  
a.) Spectres des échantillons de serpentinites abyssales subduites et exhumées. Noter les forts enrichissements en U et Pb.  
b.) Spectres des échantillons de serpentinites issues de l'hydratation du coin mantellique (CU 51 et CU 63) et des cumulats océaniques hydratés (CU 62 et CU 69). Le champ gris représente les serpentinites abyssales de la figure a .... p. 78
- Figure II.10:** Haut : Carte géologique schématique des Grandes Antilles modifiée d'après [Dolan et al. \(1998\)](#). La zone d'étude est indiquée par le carré noir.  
Bas : Carte géologique de la partie centrale nord de la République Dominicaine. Les positions des deux principales failles de décrochement sont reportées (*Camu Fault Zone* et *Septentrional Fault Zone*). La géologie simplifiée des deux complexes de Puerto Plata et Rio San Juan est reportée. Ces deux complexes exposent des lithologies dérivant de la subduction du milieu de l'Eocène ([Draper & Nagle, 1991](#)) tandis que le reste de l'île est composé de roches sédimentaires allant de la fin de l'Eocène jusqu'au Quaternaire .... p. 80

- Figure II.11:** Carte géologique du complexe de Rio San Juan (modifiée d'après Mann *et al.*, 1991 ; Lewis *et al.*, 1990 ; Pindell & Draper, 1991 ; Draper & Nagle, 1991 ; Abbott *et al.*, 2006) montrant la localisation des échantillons de serpentinites étudiés (rond noir = serpentinites issues du coin mantellique hydraté ; rond gris et blanc = respectivement serpentinites abyssales et cumulats subduits et exhumés). Noter que les échantillons RD 34C et RD 36A proviennent d'une zone proche de la *Septentrional Fault Zone*, tandis que les échantillons RD 57 et RD 62 ont été prélevés le long du Rio Cuevas..... p. 81
- Figure II.12:** Microphotographies de lames minces.  
a.) et b.) Photographies de l'échantillon RD 8E en LPA sous un grossissement x 12.5 et x 40, respectivement. Cette serpentinite présente une texture non-pseudomorphique avec un assemblage à antigorite et une présence importante de carbonates.  
c.) Photographie de l'échantillon RD 34C en LPNA sous un grossissement x 12.5 montrant une texture pseudomorphique préservant les anciens cœurs d'olivine.  
d.) Photographie de l'échantillon RD 57 en LPNA sous un grossissement x 12.5 montrant des olivines et des pyroxènes légèrement serpentinisés.  
e.) et f.) Photographies de l'échantillon RD 62 en LPNA sous un grossissement x 12.5 et x 100, respectivement. Ce cumulat hydraté présente des diopsides et des amphiboles (hornblende).  
g.) et h.) Photographies de l'échantillon RD 94 en LPA et LPNA, respectivement, sous un grossissement x 12.5. Cette serpentinite présente une texture pseudomorphique avec un assemblage à lizardite/chrysotile associé à des olivines et pyroxènes primaires.  
i.) et j.) Photographies de l'échantillon RD 94 en LPA et LPNA, respectivement, sous un grossissement x 40. Les parties peu serpentinisées (olivine et pyroxène primaires) présentent un assemblage à chlorite et talc.  
k.) et l.) Photographies de l'échantillon RD06 52A en LPNA sous un grossissement x 12.5 et x 40, respectivement. Cette serpentinite présente une texture non-pseudomorphique avec un assemblage à antigorite. On note la présence de carbonates, parfois sous forme de veines..... p. 83
- Figure II.13:** Variations des teneurs en éléments majeurs ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NiO}$  (%) et  $\text{Mg}+\text{Fe}$ ) en fonction de  $\text{MgO}$  (%) pour les minéraux serpentineux et phases primaires (olivine et pyroxène) des serpentinites dominicaines. Sont aussi reportées les mesures obtenues sur des serpentinites abyssales (ODP Leg 209, Holes 1268A, 1272A et 1274A : Moll *et al.*, 2007). La légende est reportée en Fig. II.5..... p. 85
- Figure II.14:** Diagramme  $\text{Cr}\#$  versus  $\text{XMg}$  pour les cœurs de chromites.  
 $[\text{Cr}\# = \text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al}) \text{ et } \text{XMg} = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})]$   
Le champ gris clair est défini par les spinelles provenant de péridotites abyssales (Dick & Bullen, 1984), tandis que le champ gris foncé représente les compositions de spinelles chromifères provenant de péridotites serpentinisées (*forearc*) exhumées au niveau de l'avant arc des Mariannes (Ishii *et al.*, 1992). Sont aussi reportées les compositions des chromites dominicaines analysées par Saumur *et al.* (2010) dérivant de péridotites abyssales serpentinisées (rond blanc) ou de péridotites du coin mantellique hydratée (rond gris foncé).  
Les carrés noirs font référence aux serpentinites issues de l'hydratation du coin mantellique (RD 34C, RD 36A, RD 60), tandis que les carrés gris représentent des serpentinites abyssales subduites et exhumées (RD 8, RD 9, RD 57, RD 94)..... p. 86
- Figure II.15:** Diagramme  $\text{Mg}/\text{Si}$  vs  $\text{Al}/\text{Si}$  pour les serpentinites cubaines. Les valeurs du manteau primitif estimées par Hofmann (1988) et McDonough & Sun (1995) sont respectivement représentées par une étoile blanche et grise. Les données obtenues sur des serpentinites issues du coin mantellique des Mariannes (Savov *et al.*, 2005 = triangle blanc ; Parkinson & Pearce, 1995 = losange blanc) et sur des péridotites abyssales (Niu, 2004 = rond noir) sont aussi reportées à titre de comparaison. Voir discussion dans le texte ..... p. 90
- Figure II.16:** Spectres de Terres Rares normalisés aux chondrites (McDonough & Sun, 1995) des serpentinites provenant du complexe Rio San Juan (République Dominicaine ; c.f. localisation des échantillons sur la figure II.3). Le champ gris clair correspond aux spectres des péridotites abyssales étudiées par Niu (2004) ; le champ gris foncé représente les spectres les plus représentés dans les données de Niu (2004) ..... p. 90
- Figure II.17:** Spectres multi-éléments étendus normalisés au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) des serpentinites provenant du complexe Rio San Juan (République Dominicaine ; c.f. localisation des échantillons sur la figure II.11). La légende est la même que celle utilisée en figure II.16.  
a.) Spectres des échantillons de serpentinites abyssales subduites et exhumées. Noter les forts enrichissements en U et Pb.  
b.) Spectres des échantillons de serpentinites issues de l'hydratation du coin mantellique (RD 34C) et de cumulat océanique hydraté (RD 62). Le champ gris représente les serpentinites abyssales de la figure a ..... p. 91
- Figure II.18:** Spectres multi-éléments modifiés (Hattori & Guillot, 2003, 2007) normalisés au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) pour les serpentinites cubaines. Les éléments à gauche sont classés par

- leur degré de solubilité dans les fluides, tandis que les éléments de droite (Zr→Mg) sont classés par compatibilité croissante au sein des minéraux constitutifs du manteau ..... p. 96
- Figure II.19:** **Haut :** cartographie schématique du complexe de subduction dominicain après collision et déplacement le long des failles transformantes (*Septentrional Fault Zone* [SFZ] et *Camu Fault Zone* [CFZ]). Ces dernières, obliques, recoupent les terrains d'arc et le prisme d'accrétion jusqu'au coin mantellique, permettant alors la remontée des serpentinites par protrusion, du fait de leur faible densité et viscosité.  
**Bas :** Bloc 3D schématique le long de la marge nord de la plaque caribéenne, au niveau de la République Dominicaine (mi-Eocène), peu de temps après la collision avec la plate forme Bahamas et le développement de failles transformantes associées. Les serpentinites abyssales subduites forment un chenal de subduction à serpentinite permettant la remontée de schistes bleus et élogites (Krebs *et al.*, 2008). En parallèle, les fluides issus de la déshydratation du panneau plongeant percolent et hydratent les péridotites du coin mantellique, formant une couche serpentineuse. (Saumur *et al.*, 2010) ..... p. 97
- Figure II.20:** Illustration schématique de la dérive de l'Inde vers l'Eurasie. Conjointement, on observe la disparition de l'océan Néo-Téthysien à la faveur d'une subduction double à vergence nord au Crétacé supérieur (d'après Guillot *et al.*, 2003)..... p. 98
- Figure II.21:** Carte géologique de l'Himalaya (d'après Ding *et al.*, 2001 ; Guillot *et al.*, 2003 ; Di Pietro & Pogue, 2004). A noter les structures géologiques totalement différentes entre l'ouest de l'Himalaya et sa partie centrale-est. La localisation du complexe du Tso Morari est indiquée par le cadre rouge. En encart, image satellitaire du continent asiatique (Google Earth, 2009) ..... p. 99
- Figure II.22:** Schéma du modèle géodynamique de fermeture de la Néo-Téthys dans la zone du Ladakh-Zaskar (Mahéo *et al.*, 2004). Voir explications dans le texte..... p. 101
- Figure II.23:** Carte géologique de la zone du Ladakh-Zaskar (nord de l'Inde) indiquant la localisation des échantillons de serpentinites collectés le long de la bordure nord-est du Massif du Tso Morari et dans la zone de suture de l'Indus. Carte géologique modifiée après Guillot *et al.* (2001). La carte détaillée montre la relation géographique entre le massif élogitique du Tso Morari et les serpentinites associées. La localisation des échantillons est indiquée par leurs numéros..... p. 103
- Figure II.24:** Microphotographies de lames minces.  
a.) Photographies de l'échantillon CH 98A en LPNA sous un grossissement x 12.5 montrant la texture non-pseudomorphique et déformée des serpentinites.  
b.) Photographies de l'échantillon CH 146 en LPA sous un grossissement x 12.5 montrant des lattes d'antigorite, parfois millimétriques, et de nombreuses veines de carbonates.  
c.) et d.) Photographies de l'échantillon CH 98B en LPA sous un grossissement x 12.5 et x 100, respectivement, montrant en détail l'association antigorite-olivine métamorphique-talc.  
e.) Photographies de l'échantillon CH 146 en LPA sous un grossissement x 40 montrant une veine secondaire à lizardite et carbonates  
f.) Photographies de l'échantillon CH 146 en LPA sous un grossissement x 40 montrant une veine à lizardite fracturée et disposant des bandes de cisaillements ..... p. 106
- Figure II.25:** Variations des teneurs en éléments majeurs ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , FeO,  $\text{SiO}_2$ , NiO (%)) et Mg+Fe en fonction de MgO (%) pour les minéraux serpentineux et phases primaires (olivine) des serpentinites du Tso Morari. Sont aussi reportées les mesures obtenues sur les serpentines et phases primaires des serpentinites cubaines et dominicaines (paragraphes I.2 et I.3). La légende est reportée en Fig. II.5 ..... p. 107
- Figure II.26:** Moyennes (points), valeurs minimales et maximales (barres), et écart types (boîtes) des teneurs en  $\text{SiO}_2$ , FeO et MgO pour les serpentinites himalayennes du Tso Morari (bleu), cubaines (vert) et dominicaine (rouge). Noter l'enrichissement en  $\text{SiO}_2$  des serpentinites du Tso Morari du à la présence exclusive d'antigorite ..... p. 108
- Figure II.27:** Relations de phases dans le système  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  modifié d'après Berman (1988b) et Bailey & Holloway (2000).  
Atg = antigorite ; Ath = anthophyllite ; Bru = brucite ; En = enstatite ; Fo = forstérite ; Mgs = magnésite ; Tlc = talc. Les zones grises correspondent aux différents assemblages minéralogiques recoupés par le trajet P-T des serpentinites du Tso Morari (Tlc ± Ant ± Fo ± En) (Guillot *et al.*, 1997). Figure de Guillot *et al.* (2001)..... p. 108
- Figure II.28:** Diagramme Cr# versus XMg pour les cœurs de chromites. [Cr# =  $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$  et XMg =  $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ ]. Le champ gris clair est défini par les spinelles provenant de péridotites abyssales (Dick & Bullen, 1984), tandis que le champ gris foncé représente les compositions de spinelles chromifères provenant de péridotites serpentinisées (*forearc*) exhumées au niveau de l'avant arc des Mariannes (Ishii *et al.*, 1992). Sont aussi reportées les compositions des chromites dominicaines (cf Fig. II.14)..... p. 108



- Figure II.29:** Diagramme Mg/Si vs Al/Si pour les serpentinites du Tso Morari. Les valeurs du manteau primitif estimées par Hofmann (1988) et McDonough & Sun (1995) sont respectivement représentées par une étoile blanche et grise. Les données obtenues sur des serpentinites issues du coin mantellique des Mariannes (Savov *et al.*, 2005 = triangle blanc ; Parkinson & Pearce, 1995 = losange blanc) et sur des péridotites abyssales (Niu, 2004 = rond noir) sont aussi reportées à titre de comparaison. Voir discussion dans le texte..... p. 109
- Figure II.30:** Spectres de Terres Rares normalisés aux chondrites (McDonough & Sun, 1995) des serpentinites du Tso Morari (c.f. localisation des échantillons sur la figure II.3)..... p. 112
- Figure II.31:** Spectres multi-éléments étendus normalisés au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) des serpentinites du Tso Morari (c.f. localisation des échantillons sur la figure II.22). La légende est la même que celle utilisée en figure II.30. Noter les forts enrichissements en U et Pb..... p. 113
- Figure II.32:** Spectres multi-éléments modifiés (Hattori & Guillot, 2003, 2007) normalisés au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) des serpentinites du Tso Morari. Sont aussi reportés les spectres obtenus sur les serpentinites cubaines (champ gris clair ; Hattori & Guillot, 2003, 2007) ainsi que la composition moyenne de la croûte continentale en ces éléments (champ noir ; Taylor & McLennan, 1995). Les éléments à gauche sont classés par leur degré de solubilité dans les fluides, tandis que les éléments de droite (Zr→Mg) sont classés par compatibilité croissante au sein des minéraux constitutifs du manteau ..... p. 115
- Figure III.1:** Haut : Mobilité des éléments traces incompatibles déterminés d'après les travaux expérimentaux de déshydratation de la croûte océanique (amphibolite) de Kogiso *et al.* (1997). La barre d'erreur représente l'écart type obtenue sur six expériences.  
Bas : Les éléments sont reclassés par ordre décroissant de mobilité (%) dans les fluides aqueux. Le champ gris représente l'incertitude. Les Terres Rares sont notées en rouge ..... p. 122
- Figure III.2:** Microphotographies de lames épaisses (150 µm).  
a.) Photographie de l'échantillon CU 54 en LPNA sous un grossissement x 100 montrant un ancien orthopyroxène serpentinisé (antigorite).  
b.) Photographie de l'échantillon CU 56 en LPNA sous un grossissement x 40 montrant un ancien clinopyroxène serpentinisé (lizardite) et recoupé par une veine à chrysotile.  
c.) Photographie de l'échantillon CU 62 en LPNA sous un grossissement x 40 montrant des baguettes de trémolite.  
d.) Photographie de l'échantillon CU 65 en LPNA sous un grossissement x 40 montrant d'anciens clinopyroxènes serpentinisés en antigorite.  
e.) et f.) Photographies de l'échantillon CU 63 en LPNA sous un grossissement x 40 et x 100 (correspondant au rectangle rouge en e.), respectivement, montrant en détail une zone jugée homogène et adéquate pour une mesure *in situ* dans de la lizardite formée après olivine.  
g.) Photographie de l'échantillon RD 8E en LPNA sous un grossissement x 40 montrant un ancien orthopyroxène serpentinisé (antigorite) ainsi qu'un oxyde.  
h.) et i.) Photographies de l'échantillon RD 57 en LPNA sous un grossissement x 40 montrant des olivines et clinopyroxènes serpentinisés (lizardite). Seuls les cœurs homogènes ont été analysés par ablation laser.  
j.) Photographie de l'échantillon RD 94 en LPNA sous un grossissement x 40 montrant une texture pseudomorphique après serpentinitisation de l'olivine en lizardite.  
k.) et l.) Photographies de l'échantillon RD 94 en LPNA sous un grossissement x 40 et x 100 (correspondant au rectangle rouge en k.), respectivement, montrant en détail une veine à chrysotile.  
m.) et n.) Photographies de l'échantillon RD 34C en LPNA sous un grossissement x 40 et x 100 (correspondant au rectangle rouge en m.), respectivement, présentant une texture pseudomorphique après serpentinitisation de l'olivine.  
o.) et p.) Photographies de l'échantillon RD 36A en LPNA sous un grossissement x 40 montrant des cratères d'ablation laser dans des orthopyroxènes et olivines serpentinisés (lizardite) ..... p. 124
- Figure IV.1:** Concentrations normalisées d'éléments mobiles et non mobiles dans les fluides, mesurés dans des serpentinites provenant du Tso Morari (Himalaya ; champ gris foncé) et comparé aux concentrations obtenues sur des serpentinites cubaines et alpines (champs blancs). Le champ moyen de la croûte continentale est reporté à titre de comparaison (champ gris clair ; Hattori & Guillot, 2007) ..... p. 186
- Figure IV.2:** Cartes de distribution de l'Arsenic dans les grands deltas du sud-est asiatique (Ouest Bengal et Bangladesh ; Charlet & Poly, 2006 ; Guillot & Charlet, 2007) ..... p. 187
- Figure IV.3:** Concentrations actuelles en Arsenic dans les eaux souterraines au Bangladesh (Ernst, 2006 ; après Kinniburgh & Smedley, 2001)..... p. 187
- Figure IV.4:** Carte orographique du massif himalayen où ont été reportés les systèmes majeurs de drainage et les principaux ensembles géologiques (Guillot & Charlet, 2007). La zone du Tso Morari est soulignée par le cercle rouge ..... p. 187

- Figure IV.5:** Carte générale de localisation des anomalies en Arsenic dans le sud est asiatique (Stanger, 2005). La répartition de ces anomalies suggère que leurs sources prennent naissance dans l'est du Tibet..... p. 188
- Figure IV.6:** Microphotographies de lames épaisses.  
a.) et b.) Photographies de l'échantillon CH 98A en LPNA sous un grossissement x 100 montrant la texture non-pseudomorphique faite de lattes d'antigorites (après olivine). Les cratères d'ablation laser sont visibles dans les zones homogènes serpentineuses et un oxyde.  
c.) et d.) Photographies de l'échantillon CH 98B en LPNA sous un grossissement x 100 montrant des cratères d'ablation laser (77 et 122  $\mu\text{m}$ ) dans des lattes d'antigorite formées après olivine et orthopyroxène.  
e.) et f.) Photographies de l'échantillon CH 146B en LPNA sous un grossissement x 40 et x 100 (correspondant au rectangle rouge en e.), respectivement, montrant en détail une zone jugée homogène et adéquate pour une mesure *in situ* dans de l'antigorite formée après orthopyroxène..... p. 190
- Figure V.1:** Diagramme de stabilité P-T des serpentinites (champ grisé, antigorite ; Ulmer & Trommsdorff, 1995 ; Wunder & Schreyer, 1997) en contexte de subduction. Sont aussi reportés les gradients géothermiques de diverses zones de subduction (Fukao *et al.*, 1983 ; Furukawa, 1993 ; Peacock & Wang, 1999). Modifié d'après Hattori & Guillot (2003).  
Les champs P-T définis pour les appareils expérimentaux ont été représentés par différents figurés (bleu = autoclave hydrothermal à joint froid ; croisillon = autoclave gros volume ; croix et rose = presse à piston cylindre). Les étoiles représentent les conditions P-T de nos expériences (blanc = lizardite ; vert clair = chrysotile ; vert foncé = antigorite..... p. 239
- Figure V.2:** Photographies des lignes hydrothermales à joint froid utilisées pendant cette étude (GeoForschungsZentrum Postdam)..... p. 240
- Figure V.3:** Coupe schématique du dispositif expérimental d'autoclave hydrothermale à joint froid..... p. 241
- Figure V.4:** Photographie de la presse piston cylindre utilisée pendant ce travail expérimental (GeoForschungsZentrum Postdam)..... p. 241
- Figure V.5:** Phases sélectionnées (brucite, talc, chrysotile, antigorite, forstérite et ensatite) dans le système  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (MSH). Les rapports molaires  $\text{MgO:SiO}_2\text{:H}_2\text{O}$  pour les serpentines et le talc sont les suivants : chrysotile 3:2:2, antigorite 48:34:31, talc 3:4:1.  
La ligne noire montre la colinéarité de composition dans le système MSH des serpentines, talc et brucite..... p. 243
- Figure V.6:** a.) Photographie de la poudre (phases serpentineuses) obtenue après une synthèse. On notera les quantités faibles obtenues durant ces manipulations ( $\approx 50$  mg au maximum).  
b.) photographie d'une capsule en or (3 cm de long pour 3 mm de diamètre) après synthèse, d'où l'aspect déformé..... p. 247
- Figure V.7:** a.) Photographie de la poudre (phases serpentineuses) obtenue après une synthèse. On notera les quantités faibles obtenues durant ces manipulations ( $\approx 50$  mg au maximum).  
b.) photographie d'une capsule en or (3 cm de long pour 3 mm de diamètre) après synthèse, d'où l'aspect déformé..... p. 249
- Figure V.8:** Photographies TEM acquises sur les produits de la synthèse FD 5B (chrysotile ; 400°C, 2 kbars, 16 jours) acquises par A. Baronnet. On observe que la majorité du matériel est composé de chrysotile. Néanmoins, dans le détail, il s'agit d'un mélange entre des serpentines polygonales, des chrysotiles coniques et cylindriques. A noter que la plupart des cristaux sont enveloppés par une fine couche de matériel amorphe ..... p. 250
- Figure V.9:** Photographies TEM acquises sur les produits des synthèses FD 13A (antigorite et chrysotile ; 500°C, 40 kbars, 25 jours) et FD 14 (chrysotile ; 400°C, 4 kbars, 23 jours) acquises par A.L. Auzende.  
FD 13A : On observe des cristaux d'antigorite (a, c, f) associés à du chrysotile (b, c, d, e), parfois conique (b) et ou des serpentines polygonales.  
FD 14 : Cette synthèse est principalement constituée de chrysotile cylindrique (g, h), parfois conique et de lizardite (i). Les clichés de diffraction obtenus sur des cristaux de chrysotile confirment un état cristallographique ordonné ..... p. 252
- Figure V.10:** Cartographies chimiques obtenues par TEM des éléments Mg, Si, O, Al, Sb et Cl sur les produits des synthèses FD 13A (antigorite ; 500°C, 40 kbars, 25 jours) et FD 14 (chrysotile ; 400°C, 4 kbars, 23 jours). L'échelle des couleurs varie du blanc pour les fortes intensités au noir pour les faibles intensités, en passant par les couleurs violet, rouge, vert, bleu clair, bleu foncé pour une intensité décroissante..... p. 254
- Figure I:** Spectres de Terres Rares normalisés aux chondrites (McDonough & Sun, 1995) des serpentinites provenant de la partie centrale de l'île de Cuba (rond), du complexe Rio San Juan en République Dominicaine (carré), et du massif du Tso Moriri en Himalaya (losange). Les spectres noirs correspondent aux serpentinites issues de l'hydratation de péridotites du coin mantellique, les

spectres gris représentent les serpentinites abyssales et les spectres noirs à ronds blancs des cumulats ultramafiques océaniques hydratés .....	p. 277
<b>Figure II:</b> Moyenne des spectres de Terres Rares normalisés aux chondrites (McDonough & Sun, 1995) des serpentinites dérivant d'olivines primaires (a), d'orthopyroxènes primaires (b) ou de clinopyroxènes primaires (c), pour chacun des contextes géologiques étudiés.....	p. 278
<b>Figure A.1:</b> Rapports isotopiques obtenus sur le standard NBS 981 lors de la session d'analyse (ronds rouges ; n = 11). Sont aussi reportés, à titre comparatif, les rapports isotopiques obtenus sur le même standard et le même MC-ICP-MS par d'autres utilisateurs (losange bleu clair = C. Perez, Avril 2006 ; losange bleu moyen = F. Deschamps, Mai 2006 ; losange bleu foncé = S. Labanieh, Mars et Mai 2007). La ligne noire représente la valeur de référence pour le standard NBS 981 (Galer & Abouchami, 1998).....	p. xviii
<b>Figure A.2:</b> Représentation schématique du fonctionnement d'un spectromètre de masse (ICP-MS) couplé à un système d'ablation laser.....	p. xx
<b>Figure A.3:</b> a.) Photographie du HR-ICP-MS ThermoFinnigan Element XR (eXtended Range). b.) Photographie de la plate forme d'ablation Microlas (Geolas Q+) associant un laser excimer CompEx 102 (LambdaPhysik) opérant dans l'ultra-violet profond (193 nm) à un système optique constitué d'un homogénéiseur 18 x 18 lentilles et une platine motorisée. (source : <a href="http://www.gm.univ-montp2.fr">http://www.gm.univ-montp2.fr</a> ) .....	p. xxi
<b>Figure A.4:</b> a.) et b.) Photographies de l'interface informatique et optique permettant le déplacement, le positionnement et le suivi de l'ablation laser sur un échantillon .....	p. xxii
<hr/>	
<b>Table I.1:</b> Teneurs en eau théoriques des différents faciès minéralogiques pour des diagrammes de phases de MORB et de lherzolite (Hacker <i>et al.</i> , 2003 ; Arrial, 2009) .....	p. 21
<b>Table I.2:</b> Résumé des paramètres de classification pour les phyllosilicates à couche tétraédrique continue (Baronnet, 1988) .....	p. 34
<b>Table II.1:</b> Composition en éléments majeurs (%) et traces (ppm) des serpentinites cubaines (n.d. = non déterminé). Les compositions en éléments majeurs ont été réalisées sur spectromètre à fluorescence X à l'Université d'Ottawa (protocole analytique décrit dans Hattori & Guillot, 2007), tandis que les teneurs en éléments traces ont été mesurées par ICP-MS au LGCA Grenoble (protocole analytique en annexe I).....	p. 75
<b>Table II.2:</b> Composition en éléments majeurs (%) et traces (ppm) des serpentinites dominicaines (n.d. = non déterminé). Les compositions en éléments majeurs ont été réalisées sur spectromètre à fluorescence X à l'Université d'Ottawa (Saumur <i>et al.</i> , 2010), tandis que les teneurs en éléments traces ont été mesurées par HR-ICP-MS à Géosciences Montpellier (protocole analytique en annexe I). L'analyse en éléments traces de l'échantillon RD 62 a été réalisé à l'Université d'Ottawa (protocole analytique décrit dans Hattori & Guillot, 2007).....	p. 87
<b>Table II.3:</b> Composition en éléments majeurs (%) et traces (ppm) des serpentinites dominicaines (n.d. = non déterminé). Les compositions en éléments majeurs ont été réalisées sur spectromètre à fluorescence X (Guillot <i>et al.</i> , 2001), tandis que les teneurs en éléments traces ont été mesurées par HR-ICP-MS à Géosciences Montpellier (protocole analytique en annexe I), par ICP-MS au LGCA Grenoble (protocole analytique en annexe I) et par ICP-MS à l'Université d'Ottawa (protocole analytique décrit dans Hattori & Guillot, 2007).....	p. 110
<b>Table III.1:</b> Teneur moyenne en certains éléments traces mobiles dans les lithologies constitutives de la lithosphère océanique (compilé par Tenthorey & Hermann, 2004 supplementary data). References: 1) Leeman <i>et al.</i> , 1994 ; 2) Leeman, 1996 ; 3) Plank & Langmuir, 1993 ; 4) Plank & Langmuir, 1998 ; 5) Kelley <i>et al.</i> , 2003 ; 6) Chaussidon & Jambon, 1994 ; 7) Fisk & Kelley, 2002 ; 8) Hofmann, 1988 ; 9) Ryan, 2002 ; 10) Chan <i>et al.</i> , 2002 ; 11) Hart <i>et al.</i> , 1999 ; 12) Matschullat, 2000 ; 13) Carr <i>et al.</i> , 1990 ; 14) Chauvel <i>et al.</i> , 1992 ; 15) McCulloch & Bennett, 1994 ; 16) Seitz & Woodland, 2000 ; 17) Sims <i>et al.</i> , 1990 ; 18) Wood, 1979 ; 19) Hattori & Guillot, 2003 ; 20) Leeman & Sisson, 1996 ; 21) Savov <i>et al.</i> , 2004 ; 22) Scambelluri <i>et al.</i> , 2004.....	p. 121
<b>Table V.1:</b> Tableau synthétique où ont été reportées les synthèses effectuées durant ce travail (compositions de départ, conditions P-T, durée). Sont aussi mentionnées les phases finales obtenues, déterminées par diffraction rayons X (XRD) ou optiquement par microscopie à transmission électronique (TEM).....	p. 248
<b>Table I:</b> Synthèse des différentes caractéristiques minéralogiques et géochimiques des serpentinites étudiées au cours de ce travail, en fonction du contexte géologique de leur formation (Guillot <i>et al.</i> , 2000, 2001 ; Hattori & Guillot, 2003, 2007 ; Saumur <i>et al.</i> , 2010 ; Deschamps <i>et al.</i> , in press ; cette étude).p.	276



<b>Table A.1:</b> Interférences entre oxydes et hydroxydes pouvant biaiser la mesure d'isotopes.....	p. vi
<b>Table A.2:</b> Concentrations (ppm) des duplicatas et repeats de chimie et comparaison entre les deux mesures effectuées sur le même échantillon ; n.d. = non déterminé.....	p. viii
<b>Table A.3:</b> Concentrations mesurées (ppm) du standard international BHVO-1 et comparaisons avec les valeurs de références compilées à partir de GEOREM ( <a href="http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/">http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/</a> ; 26 Octobre 2009) ; n.d. = non déterminé.....	p. x
<b>Table A.4:</b> Concentrations mesurées (ppm) des standard internationaux BIR-1 et UB-N, et comparaisons avec les valeurs de références compilées à partir de GEOREM ( <a href="http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/">http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/</a> ; 26 Octobre 2009) ; n.d. = non déterminé.....	p. xii
<b>Table A.5:</b> Concentrations mesurées (ppm) du standard interne au LGCA (BR24) et comparaisons avec les valeurs de références compilées à partir de GEOREM ( <a href="http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/">http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/</a> ; 26 Octobre 2009) ; n.d. = non déterminé.....	p. xiii
<b>Table A.6:</b> Rapports isotopiques mesurés sur un échantillon et son duplicata ou repeat. L'incertitude sur la mesure $2\sigma$ est définie comme étant $2 \times (\text{valeur}_{\text{mesure2}} - \text{valeur}_{\text{mesure1}})$ . Les erreurs les plus importantes ont été prises comme barre d'incertitude sur la mesure (valeur $2\sigma$ en rouge dans le tableau) ; erreur en ppm = $(\sigma/\text{valeur}_{\text{mesure1}}) \times 10^6$ .....	p. xix

# INTRODUCTION



*La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne.  
La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.*

*Ici, nous avons réunis théorie et pratique :  
Rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi !"*

Albert Einstein

*“The behaviour of REE as well as radiogenic isotopes during serpentinization is a major issue for petrologists because it is important to determine whether they retain their primary values; however, no systematic studies have been conducted on oceanic serpentinites”*  
([Mével, 2003; p. 843](#)).

## 🔗 Problématique

Les serpentinites, roches magnésiennes hydratées, sont un constituant majeur de la lithosphère océanique formée au niveau des dorsales lentes (Mével, 2003). Il est par ailleurs reconnu, tant par des données géophysiques (e.g., Kamiya & Kobayashi, 2000; Bostock *et al.*, 2002; Brocher *et al.*, 2003; Blakely *et al.*, 2005; Soyer & Unworth, 2006) que par des travaux dans des zones de subduction fossiles (Guillot *et al.*, 2001; Hattori & Guillot, 2003, 2007) ou actives (Savov *et al.*, 2005a, 2007), que les serpentinites sont présentes le long du plan de subduction, au niveau de l'avant arc. Composées de près de 13 wt.% d'eau, il a été proposé que ces dernières jouent un rôle majeur dans les processus de transfert entre la plaque subduite et le coin mantellique ainsi que la formation des magmas d'arc (Scambelluri *et al.*, 2001a, 2004b ; Hattori & Guillot, 2003). En particulier, un certain nombre d'éléments mobiles (As, U, Pb, Sb, Li) qui signent le magmatisme d'arc (Ryan *et al.*, 1995) ne sont pas forcément issus de la déshydratation des sédiments pélagiques, mais pourraient provenir de la déshydratation des serpentinites subduites (Hattori & Guillot, 2003). Cette hypothèse a des conséquences, non seulement sur les modalités de transfert et de recyclage des éléments, mais également sur les signatures géochimiques des laves d'arc et leur interprétation en termes de sources et de profondeur de formation.

Néanmoins, s'il est actuellement reconnu que les serpentinites peuvent stocker des concentrations non négligeables d'éléments mobiles à très mobiles (e.g. Bonatti *et al.*, 1984 ; O'Hanley, 1996 ; Scambelluri *et al.*, 2001a, b ; Hattori & Guillot, 2003, 2007 ; Tenthorey & Herman, 2004 ; Scambelluri *et al.*, 2004a, b), la phase minéralogique porteuse de ces enrichissements au sein des serpentinites n'a jamais encore été identifiée et quantifiée.

## 🔗 Objectifs

Le principal objectif de ce mémoire de thèse est de caractériser de manière géochimique, aussi bien sur des échantillons naturels qu'expérimentaux, les phases serpentineuses (lizardite, chrysotile, antigorite) associées aux serpentinites typiques des contextes de subduction. En effet, la combinaison d'une étude expérimentale à l'approche descriptive *in situ* de phases serpentineuses permettra une meilleure compréhension du comportement des éléments mobiles (B, Li, As, Sb, Sr, Rb, Pb, U, Cs, Ba) au sein des serpentinites, et à plus grande échelle dans la dynamique et le cycle géochimique des zones de subduction.

A terme, il s'agit de comprendre les processus d'échange de ces éléments mobiles entre la lithosphère océanique, les sédiments et les serpentinites, ceci au cours des processus de formation et de déshydratation des serpentinites en contexte de subduction.

Pour appréhender cette problématique, deux approches ont été développées :

- **Une analyse pétrologique et géochimique d'échantillons naturels** de serpentinites provenant d'une part du prisme d'accrétion des Grandes Antilles (Cuba et République Dominicaine) et d'autre part de la zone de suture de l'Indus dans la chaîne himalayenne (zone du Ladakh, Tso Morari).

- **Une approche expérimentale** en autoclave hydrothermal et piston cylindre réalisée au GeoForschungsZentrum à Postdam (Allemagne).

(1) La première partie de ce travail de thèse a été de caractériser les variations géochimiques d'échantillons naturels et de comparer les résultats obtenus avec ceux de la littérature. Les études pétrographiques, minéralogiques, géochimiques (majeurs et traces) et isotopiques, couplées aux travaux préexistants, ont permis de contraindre le contexte géologique de serpentinitisation, ainsi que les protolithes. De plus, durant ce travail, on s'est intéressé plus particulièrement à des échantillons qui sont en cours de déshydratation. Nous nous sommes donc focalisés sur deux zones géographiques présentant des histoires géologiques totalement différentes.

- Une partie des échantillons proviennent du prisme d'accrétion des Grandes Antilles. Il s'agit pour l'essentiel de serpentinites hydrothermales formées le long de la ride lente Atlantique, puis subduites et exhumées avec des schistes bleus et des éclogites ([Auzende et al., 2002](#); [Hattori & Guillot, 2007](#); [Saumur et al., 2010](#)).

- Le deuxième site géologique étudié fut le massif du Tso Morari au niveau de la zone de suture de l'Indus dans la chaîne himalayenne. Ces serpentinites représentent l'hydratation de péridotites du coin mantellique par transfert de fluides depuis la plaque Indienne subduite ([Guillot et al., 2000, 2001](#); [Hattori & Guillot, 2003](#)).

Nous préciserons qu'une étude similaire fut réalisée en parallèle par Muriel Andreani, Marguerite Godard et Catherine Mével (IODP - Géosciences Montpellier et IPG Paris) sur des échantillons de serpentinites provenant de la ride médio-Atlantique (Zone MARK et MOMAR) où la serpentinitisation y est essentiellement océanique et primaire. Ainsi nous pourrons comparer nos résultats obtenus sur des serpentinites ayant une histoire complexe avec des serpentinites océaniques. Ce point est primordial dans la compréhension de la mobilité des éléments depuis la lithosphère océanique subduite vers le coin mantellique.

Un des principaux challenges de cette partie fut de caractériser les phases serpentineuses associées à ces échantillons. Pour ce faire, nous avons réalisé une des

premières études *in situ* de ces minéraux hydratés à l'aide d'un ICP-MS haute résolution couplé à un laser (LA-HR-ICP-MS ; Géosciences Montpellier). De nature très appauvries en éléments traces, l'usage d'un ICP-MS haute résolution fut une condition *sine qua non* dans le bon déroulement de ce projet sur les serpentinites. D'autre part, l'originalité de cette approche réside dans la mesure d'éléments encore peu conventionnels dans la géochimie classique, tels que l'arsenic (As), l'antimoine (Sb), le bore (B) et le lithium (Li). Le but de cette approche étant de localiser, dans les serpentinites naturelles, les phases susceptibles d'expliquer les (fortes) concentrations en éléments mobiles observées dans ces roches (Hattori & Guillot, 2003, 2007). De plus, les compositions isotopiques en plomb ont été acquises sur les serpentinites étudiées afin de caractériser la nature de leur protolithe et les fluides à leur origine (LGCA Grenoble et ENS Lyon) ; à notre connaissance, il s'agit de la première étude de ce genre sur des serpentinites.

Cette première partie a été effectuée au Laboratoire de Géodynamique des chaînes Alpines, Grenoble, sous la direction de Stéphane Guillot, en collaboration avec Marguerite Godard (Géosciences Montpellier), Catherine Chauvel (LGCA, Grenoble), Muriel Andreani (LST Lyon) et Kéiko Hattori (Université d'Ottawa, Canada).

(2) La deuxième partie fut de démontrer de manière expérimentale que les polymorphes serpentineux (lizardite, chrysotile et antigorite) sont capables d'incorporer dans leur structure les éléments mobiles dont nous avons démontré les enrichissements dans la première partie (*i.e.* Li, Sb, B, Cl). De plus, cette approche permet de comprendre le rôle des variations pression-température sur la concentration des éléments mobiles dans les serpentines. Les expériences menées ont porté sur la distribution d'éléments mobiles entre des fluides dopés et des phases serpentineuses. Une des questions en suspens étant de comprendre où sont stockés les éléments volatils dans ces phases : adsorption ou substitution au sein du réseau cristallin. Dans le cas du lithium, on a pu aussi caractériser le fractionnement isotopique entre la phase fluide et les minéraux serpentineux. Les expériences se sont déroulées dans des conditions P-T pour lesquelles les serpentines sont stables, et représentatives aussi bien d'une serpentinitisation océanique en condition hydrothermale que d'une hydratation du coin mantellique ( $2 < P < 40 \text{ kbar}$ ,  $200 < T < 700 \text{ C}$ ; Wunder et al., 1997, 2001).

Ce travail expérimental, financé par un projet PROCOPE ainsi que par une aide à la mobilité de l'Université Joseph Fourier (Grenoble), fut réalisé au GeoForschungsZentrum, Potsdam (Allemagne), sous la direction de Bernd Wunder, en collaboration avec Anette Meixner, Rolf Romer, Richard Wirth (GFZ, Potsdam), Stéphane Guillot (LGCA, Grenoble) et Anne-Line Auzende (IPGP, Paris). Pour mener à bien ce projet, j'ai effectué deux séjours de six mois chacun au GFZ Potsdam (Mars à Août 2007 et Mars à Août 2008)

## 🔗 Organisation du mémoire

Ce mémoire de thèse s'articule autour de cinq grands chapitres et une conclusion détaillés ci-dessous.

- Le **premier chapitre** de ce mémoire est une brève synthèse des connaissances actuelles concernant le rôle des serpentinites dans le dynamisme et le cycle géochimique des zones de subduction. Dans un premier temps, il sera présenté les caractéristiques principales des zones de subduction, aussi bien en termes de géodynamique que de constituants lithologiques. Un point particulier attirera notre attention : celui du rôle de l'eau dans ce contexte particulier. Dans un deuxième temps, nous nous attarderons sur les serpentinites en général, détaillant ainsi leur minéralogie et leurs caractéristiques géophysiques et géochimiques. Finalement, nous verrons le rôle particulier que joue les serpentinites dans la géodynamique et la géochimie des zones de subduction, notamment sur les éléments mobiles dans les fluides.

- Le **deuxième chapitre**, divisé en deux parties, présente les contextes géologiques des zones d'études. La première partie concernera la zone du prisme d'accrétion des Grandes Antilles. Nous présenterons la géologie générale de cette zone, avant de nous intéresser plus en détail aux deux îles étudiées, à savoir Cuba et la République Dominicaine. Pour ces deux localités, il sera fait un bref aperçu de la géologie régionale puis nous nous intéresserons plus en détail aux serpentinites nous concernant. Les résultats acquis (éléments traces sur roche totale, isotopes du plomb, minéralogie) seront présentés et incorporés aux travaux déjà réalisés. La deuxième partie sera axée sur le deuxième terrain d'étude : la zone du Ladakh dans l'arc himalayen et plus principalement le massif du Tso Morari. Ici aussi, nous présenterons les résultats acquis à la lumière des travaux existants.

- Le **troisième chapitre** présentera les résultats de l'analyse géochimique *in situ* réalisée sur les serpentinites cubaines et dominicaines. Ce travail novateur est présenté sous la forme de deux publications en préparation pour soumission et intitulées "*Behavior of fluid-mobile elements in serpentines from abyssal to subduction environments: Examples from Cuba and Dominican Republic*" et "*Serpentinites act as sponges for fluid-mobile elements in abyssal and subduction zone environments*". Dans ce chapitre il sera discuté des enrichissements en éléments mobiles des phases serpentineuses (lizardite + chrysotile ± antigorite) étudiées issues de ces serpentinites abyssales, et du devenir de ces mêmes



éléments durant le métamorphisme prograde subi par les serpentinites durant leur subduction.

- Le **quatrième chapitre** présentera quant à lui les résultats de l'approche *in situ* menée sur les serpentinites du Tso Moriri représentant une portion de coin mantellique hydratée par des fluides expulsés de la plaque subduite sous-jacente. Ce travail intitulé "*In situ characterization of serpentinites from forearc mantle wedges : Timing of serpentinization and behavior of fluid-mobile elements in subduction zones*" a été publié dans la revue *Chemical Geology*. Il présente le comportement des éléments mobiles, relâchés depuis la plaque subduite, durant leur incorporation dans les serpentines (antigorite) de la couche serpentineuse marquant l'interface lithosphère subduite/coin mantellique.

- Le **cinquième chapitre** exposera la méthode et les résultats obtenus durant l'approche expérimentale menée dans le but de contraindre les mécanismes d'incorporation des éléments mobiles comme le lithium, l'antimoine ou le bore. Les résultats préliminaires sur l'incorporation de B et Sb au sein des serpentines seront brièvement exposés. Quant aux résultats sur l'incorporation de lithium, et sur le découplage des isotopes associés, ils seront présentés sous forme d'un article accepté pour publication à *Contributions to Mineralogy and Petrology* ("*The effect of chrysotile nanotubes on the serpentine-fluid Li-isotopic fractionation*").

- Pour finir la **dernière partie** de ce travail intégrera l'ensemble des conclusions acquises durant nos travaux et les replacera dans le contexte actuel des connaissances acquises sur le comportement des éléments mobiles à très mobiles dans les contextes de subduction. Cette synthèse nous invitera aussi à réfléchir à des perspectives afin d'éclaircir les zones d'ombre restantes encore nombreuses.

Il ne me reste plus qu'à vous souhaiter bonne lecture.

**N.B.:** Dans la suite du mémoire, il sera fait référence aux serpentinites ainsi qu'aux serpentines. Par souci de clarté, et afin d'éviter tout abus de langage, il s'avère utile de bien faire la distinction entre les deux.

- ♦ La serpentinite est par définition une roche ultramafique hydratée dérivant de l'altération (et/ou métamorphisme) de roches basiques ou ultrabasiques. Elle est constituée pour grande partie de serpentines, d'oxydes de fer, et parfois de résidus des minéraux originels.

- ♦ La serpentine est un minéral de la famille des phyllosilicates de formule chimique générale  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . La serpentine est en réalité un terme générique regroupant trois polymorphes : le chrysotile (+ serpentine polygonale), la lizardite et l'antigorite.

# I. SYNTHÈSE DES CONNAISSANCES SUR LES SERPENTINITES ASSOCIÉES AUX ZONES DE SUBDUCTION



*"Peut-être gravir moins haut...  
Mais gravir seul, par ses propres moyens !"*

Anonyme

# Chapitre 1

## Synthèse des connaissances sur les serpentinites associées aux zones de subduction

<b>I.1.) Généralités sur les zones de subduction.....</b>	<b>p. 11</b>
I.1.a.) Les zones de subduction .....	p. 11
I.1.b.) La lithosphère océanique subduite .....	p. 15
I.1.c.) Le coin mantellique .....	p. 17
I.1.d.) Le rôle de l'eau .....	p. 19
<b>I.2.) Généralités sur les serpentinites et leurs minéraux associés .....</b>	<b>p. 23</b>
I.2.a.) Définition.....	p. 23
<i>Serpentinites</i> .....	p. 23
<i>Serpentinisation</i> .....	p. 23
- <i>Serpentinisation en contexte divergent</i> .....	p. 26
- <i>Serpentinisation en contexte convergent</i> .....	p. 28
<i>Serpentines et phases associées</i> .....	p. 30
<i>Assemblages minéralogiques</i> .....	p. 32
I.2.b.) Cristallographie et minéralogie des serpentines.....	p. 33
<i>Lizardite</i> .....	p. 35
<i>Chrysotile</i> .....	p. 36
<i>Antigorite</i> .....	p. 38
I.2.c.) Pétrographie des serpentines .....	p. 39
I.2.d.) Stabilité des serpentines .....	p. 40
<b>I.3.) Les serpentinites en contexte de subduction .....</b>	<b>p. 45</b>
I.3.a.) Évidences géophysiques du rôle des serpentinites en contexte de subduction .....	p. 45
I.3.b.) Évidences géochimiques de la présence et du rôle des serpentinites en contexte de subduction.....	p. 50
I.3.c.) Les questions en suspens .....	p. 57

Ce chapitre d'introduction se veut un bref aperçu de l'état actuel des connaissances sur les zones de subduction, leur géodynamique et géochimie. Dans un premier temps, nous ferons un bref survol sur le rôle des zones de subduction dans la dynamique globale terrestre. Puis nous nous attarderons principalement sur les composants qui nous intéresseront dans la suite du mémoire, à savoir la lithosphère océanique et le coin mantellique. Qui dit zone de subduction, dit rôle important de l'eau, point que nous détaillerons rapidement et qui nous amènera à réfléchir à l'implication des phases hydratées dans ce contexte particulier.

Avec 13 wt.% d'eau, les serpentinites sont un composant primordial, mais encore mal connu, dans le cycle géochimique des zones de subduction. Nous présenterons cette roche, ainsi que ses minéraux constitutifs. Bien entendu, nous ferons le point sur les théories et modèles récents concernant l'impact des serpentinites sur la géodynamique et la géochimie, notamment sur le recyclage d'éléments et leur transfert dans les magmas d'arc.

---

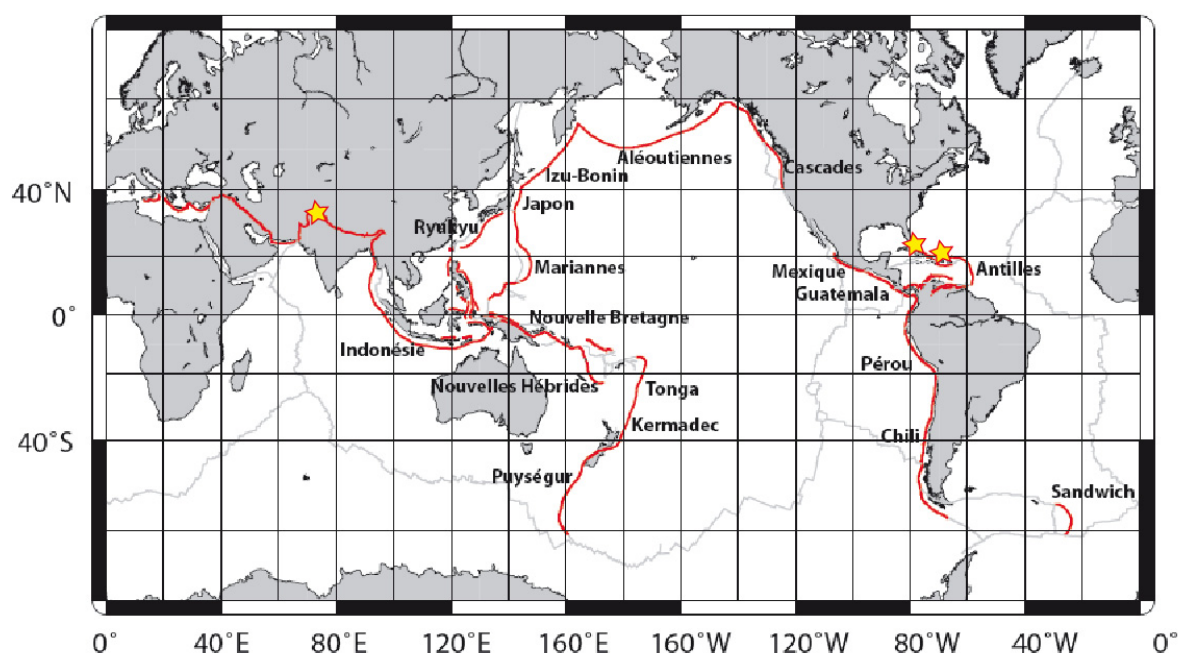
### I.1.) Généralités sur les zones de subduction

#### I.1.a.) Les zones de subduction

*“Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme !”*

Si cette maxime de Lavoisier sonne comme une vérité dans le monde de la chimie, elle s'applique tout aussi bien en géologie, et *a fortiori* en géochimie. Elle sera le point de départ de notre étude.

S'il fallait un commencement, ce serait l'océan, ou plus précisément la ride océanique : lieu d'accrétion océanique, c'est ici que se forme la totalité de la croûte océanique, actuelle et passée. Bien entendu, en ayant création de lithosphère océanique d'un côté, il faut un site de destruction en bout de chaîne : les zones de subduction. Ce sont des zones de convergence entre les plaques lithosphériques, pouvant être océaniques et/ou continentales. La première référence à ce terme fut faite dans les années cinquante (Amstutz, 1951). De nos jours, les zones de subduction à la surface de la terre se répartissent sur environ 67000 km, principalement autour de l'Océan Pacifique (Lallemant *et al.*, 1999 ; Fig. I.1).



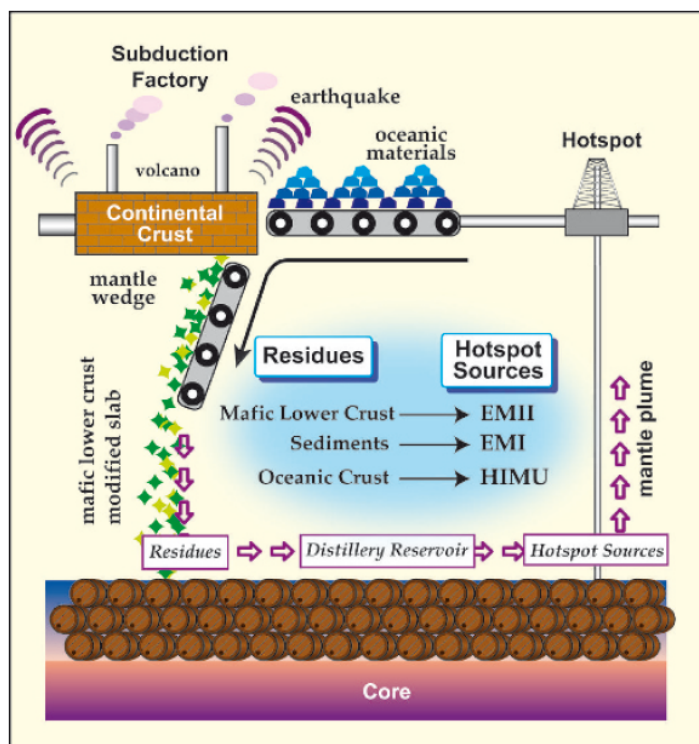
**Figure I.1:** Localisation des principales zones de subduction (traits rouges) à la surface de la Terre, d'après [Arrial \(2009\)](#). Les trois zones d'étude de ce mémoire sont indiquées par des étoiles (Cuba, République Dominicaine et massif du Tso Morari, Himalaya).

Le plongement d'une lithosphère océanique au sein du manteau terrestre n'est pas sans conséquence ; il se manifeste par une activité sismique et magmatique intense, essentiellement localisée sur une bande étroite marquant le passage d'une plaque à l'autre. Cette activité géologique n'est que la partie visible d'une exceptionnelle machinerie qui permet le recyclage de la lithosphère au sein de ce que certains auteurs ont appelé "*the subduction factory*" ([Tatsumi, 2005](#) ; [Fig. I.2](#)).

Les zones de subduction présentent une structure superficielle contrastée et dissymétrique. La limite entre plaque subduite et plaque chevauchante est marquée par une bathymétrie extrêmement importante, pouvant atteindre les -8000 m de profondeur par exemple au niveau de la fosse des Mariannes. Puis, en direction de la plaque chevauchante, on rencontre des reliefs positifs, au niveau de l'arc volcanique, pouvant dépasser 6000 m d'altitude dans le cas de la cordillère des Andes. Ainsi la transition arc-océan est caractérisée par une forte déclivité due à la flexure élastique ou élasto-plastique de la plaque plongeante sous l'effet de la charge exercée par la plaque chevauchante ([Turcotte & Schubert, 1982](#)). Un des effets de la flexure est la création de failles d'extrados au sein de la plaque océanique ([Lallemand, 1999](#) ; [Ranero et al., 2005](#)) qui vont jouer un rôle non négligeable sur l'hydrothermalisme de la croûte et du manteau, et donc sur la formation des serpentinites ([McCaig, 1988](#)).

Un certain nombre de zones de subduction (Caraïbes, Indonésie) présentent un prisme d'accrétion sédimentaire qui vient combler la fosse océanique. Ce dernier se forme

par l'accumulation plus ou moins importante de sédiments décollés depuis la plaque plongeante (e.g. von Huene & Scholl, 1991). Gorgés d'eau interstitielle, les sédiments du prisme vont être une des premières lithologies à être déshydratée sous l'effet de la pression lithostatique, donnant alors lieu à des émissions fluides, ou sources froides, relativement chargées en méthane et en sels minéraux (Moore & Vrolijk, 1992).



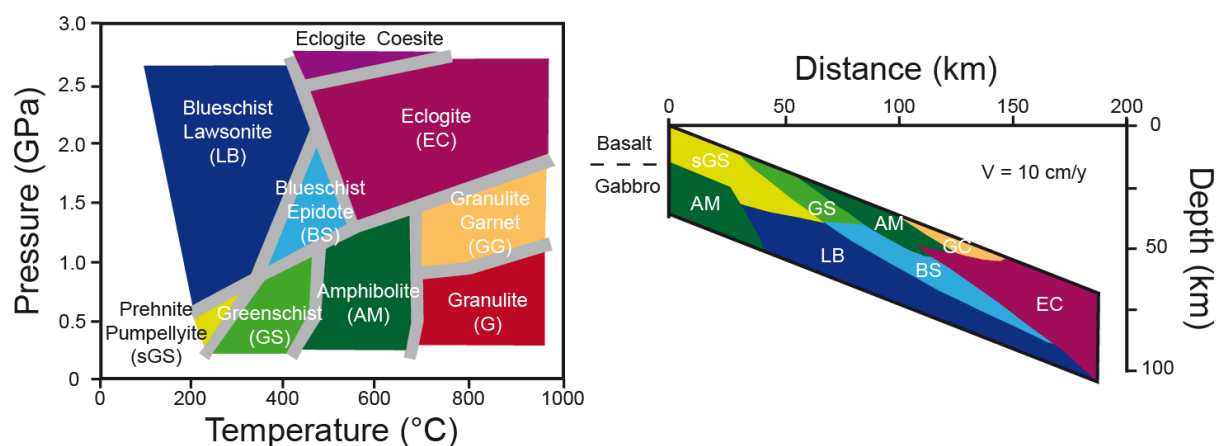
**Figure I.2:** Schéma illustrant le rôle des zones de subduction dans l'évolution de la Terre solide, suivant le modèle d'usine de subduction (The subduction factory) proposé par Tatsumi (2005). Le matériel de base (sédiments océaniques, croûte océanique, lithosphère mantellique et partie du coin mantellique) est injecté dans "l'usine" et retransformé en magmas d'arc et croûte continentale. Les résidus, tels que les composants de la plaque subduite géochimiquement modifiés et la croûte inférieure mafique d'arc délamainée, sont transportés et stockés dans le manteau inférieur, avant d'être recyclés dans les panaches mantelliques (à l'origine du magmatisme de point chaud).  
EMI = manteau enrichi de type I  
EMII = manteau enrichi de type II  
HIMU = manteau de type "high-μ".

Un point particulièrement important à prendre en compte pour l'étude du recyclage géochimique dans les zones de subduction est l'état thermique. Si le flux thermique moyen à la surface de la Terre est de l'ordre de  $1.47 \mu\text{cal.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , les zones de subduction sont quant à elles marquées par une double anomalie thermique. La signature thermique varie de  $0.5\text{--}0.8 \mu\text{cal.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  au niveau de la fosse et du prisme d'accrétion, jusqu'à des valeurs proches de  $2.5 \mu\text{cal.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  près des arcs volcaniques (Pollack *et al.*, 1993). Ces fortes valeurs thermiques au niveau des arcs s'expliquent par l'activité magmatique qui y règne et la présence de fluides magmatiques et hydrothermaux advection de la chaleur. A l'inverse, au niveau de la fosse, la lithosphère océanique froide qui plonge dans le manteau fait écran à la chaleur diffusée par le manteau créant ainsi l'anomalie négative observable ; pour ordre de grandeur, à 700 km, une différence de près de  $700^\circ\text{C}$  est observable entre le cœur de la plaque subduite et le manteau environnant (Stein & Stein, 1996). Une dépression des isothermes est aussi observée du fait que la plaque subduite s'enfonce plus vite qu'elle ne se réchauffe de par sa faible conductivité thermique ( $K \approx 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ). Ce dernier paramètre



est fortement corrélé à l'âge de la lithosphère océanique, à sa vitesse de convergence et à la conductivité thermique des matériaux lithosphériques.

Directement corrélé à la signature thermique, le gradient géothermique de la plaque plongeante est de l'ordre de 5-10°C/km (gradient franciscain, haute pression-basse température ; [Peacock, 1996](#)). Dans ces conditions, les minéraux hydratés contenus dans les lithologies de la croûte océanique (basalte, gabbro) ainsi que ceux contenus dans les sédiments sus-jacents (silice, carbonate, argile) se transforment par déshydratation en assemblages plus denses. Les roches vont recrystalliser dans les conditions du faciès des schistes verts, puis des schistes bleus, puis à plus grande profondeur dans le faciès des élogites ([Fig. I.3](#) ; [Myhashiro, 1965](#) ; [Spear, 1993](#)). Des témoins de ce métamorphisme HP-BT sont parfois remontés et exhumés le long du plan de Wadatti-Benioff ([Guillot et al., 2009](#)).



**Figure I.3:** Répartition des faciès métamorphiques au sein de la croûte océanique subduite (d'après [Hacker, 1996](#) ; [Perrillat, 2005](#)). La répartition des faciès a été calculée à partir d'un modèle thermique de croûte en subduction à une vitesse  $V = 10$  cm/an. L'épaisseur de la croûte a été exagérée d'un facteur 5 afin d'en faciliter la lisibilité.

Le métamorphisme de subduction va jouer un rôle crucial dans le fonctionnement des zones de subduction en déshydratant les lithologies et minéraux associés des plaques subduites. Ce phénomène aura des conséquences importantes sur la mobilité des éléments depuis la plaque subduite vers le coin mantellique, et *a fortiori* vers les magmas d'arc. Ainsi, nombre d'études ont été réalisées afin de déterminer le budget en eau au sein de la plaque descendante ([Schmidt & Poli, 1998](#)). La majeure partie de la déshydratation se déroule durant les 150 premiers kilomètres suite à la déstabilisation des amphiboles ([Pawley & Holloway, 1993](#) ; [Poli & Schmidt, 1995](#)) et des serpentines ([Ulmer & Trommsdorff, 1995](#) ; [Wunder et al., 1997](#)). Toutefois, dans le cas des zones de subduction soumises à un gradient géothermique froid, le transport de l'eau, en quantité moindre, peut être assuré par des minéraux tels que la lawsonite ou la phengite à 200-300 km de profondeur ([Domanik & Holloway, 2000](#)).

Les réactions métamorphiques vont donc jouer un rôle crucial dans la subduction, contrôlant ainsi la densité et la rhéologie des matériaux plongeants, ainsi que l'hydratation (serpentinisation) et le métasomatisme du coin mantellique sus-jacent (Scambelluri & Philippot, 2001), conduisant à la genèse des magmas d'arc (Hattori & Guillot, 2003). Ce point sera développé dans le paragraphe I.3.

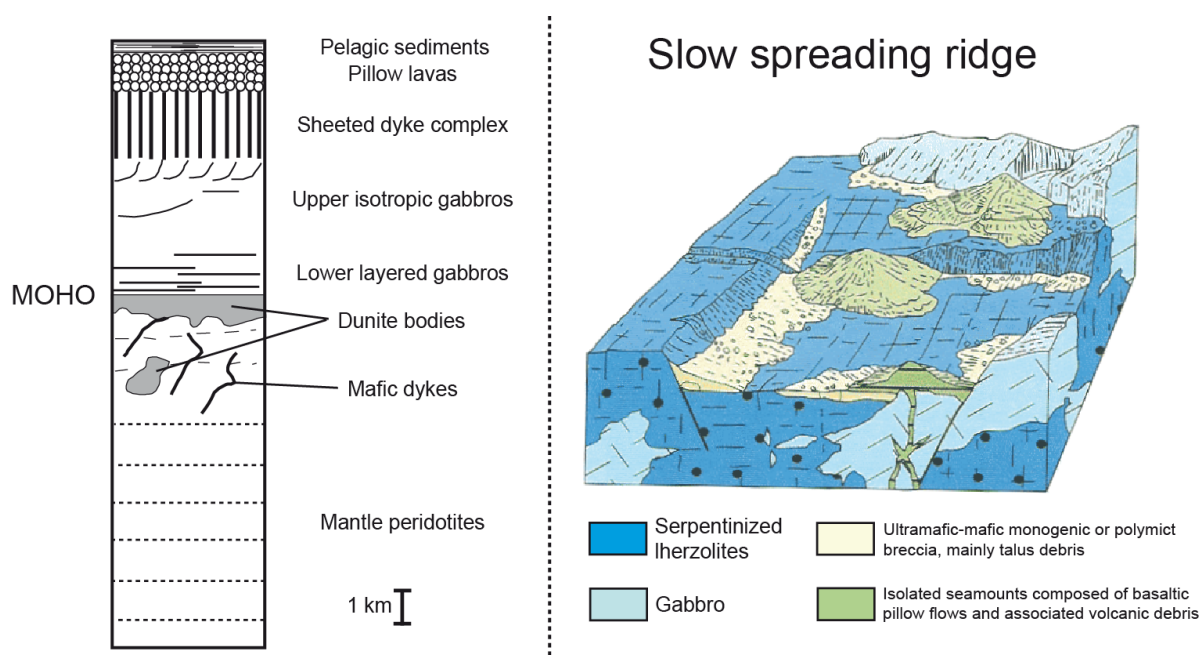
### I.1.b.) La lithosphère océanique subduite

Dans la suite du mémoire nous nous intéresserons essentiellement aux subductions de type océanique (océan-océan ou océan-continent) qui représente 85% des subductions à la surface du globe (Lallemant *et al.*, 2004). Nos connaissances sur la lithosphère océanique proviennent principalement de quatre sources : (i) des études géophysiques de la lithosphère océanique actuelle (sismicité, magnétisme, anomalie de gravité et propriétés des flux de chaleur), (ii) de forages et dragages des fonds océaniques, (iii) d'études de "terrain" à la faveur de zones de fractures sous-marines ou de fenêtres tectoniques, (iv) et finalement d'études des portions de lithosphère océanique obductées et préservées (complexes ophiolitiques).

La structure générale d'une lithosphère océanique est composée de la manière suivante, depuis la partie supérieure vers la partie inférieure (Fig. I.4) : (1) sédiments pélagiques, (2) coulées basaltiques en boules ou "pillow lavas" d'une épaisseur de 1 à 2 km, (3) le complexe filonien basaltique servant de conduit d'alimentation au "pillow lavas", (4) des roches gabbroïques plus ou moins déformées sur 3-5 km d'épaisseur, et (5) des roches ultramafiques mantelliques (Penrose Conference Participants, 1972 ; Mutter & Mutter, 1993 ; Karson *et al.*, 2002).

Le modèle général accepté pour la formation de la lithosphère océanique est relié à la séparation des plaques à l'axe de la dorsale océanique, causant une remontée asthénosphérique (Klein, 2003). Il s'ensuit alors une fusion adiabatique du manteau décompressé à la profondeur où il intersecte le solidus des péridotites. Les magmas ascendants se focalisent au niveau de la ride (Kelemen *et al.*, 1992, 1995), aboutissant à la formation d'une lentille magmatique (50-100m) où cristallisent les gabbros en profondeur. Ces lentilles ont une durée de fonctionnement relativement longue au niveau des dorsales rapides (taux d'accrétion de 6-8 cm/an, cas de la dorsale Pacifique), alors qu'elles ont un régime transitoire au niveau des dorsales lentes (taux d'accrétion de 1-2 cm/an, cas de la dorsale Atlantique). Ainsi, dans le cas des dorsales lentes, la croûte océanique est plus fine et le manteau lithosphérique peut être tectoniquement mis à l'affleurement (Fig. I.4 ; Lagabrielle & Cannat, 1990 ; Cannat *et al.*, 1997 ; Escartin & Cannat, 1999). Ce dernier point

aura des conséquences importantes sur la serpentinisation de la croûte océanique à l'axe des rides lentes (Mével, 2003).

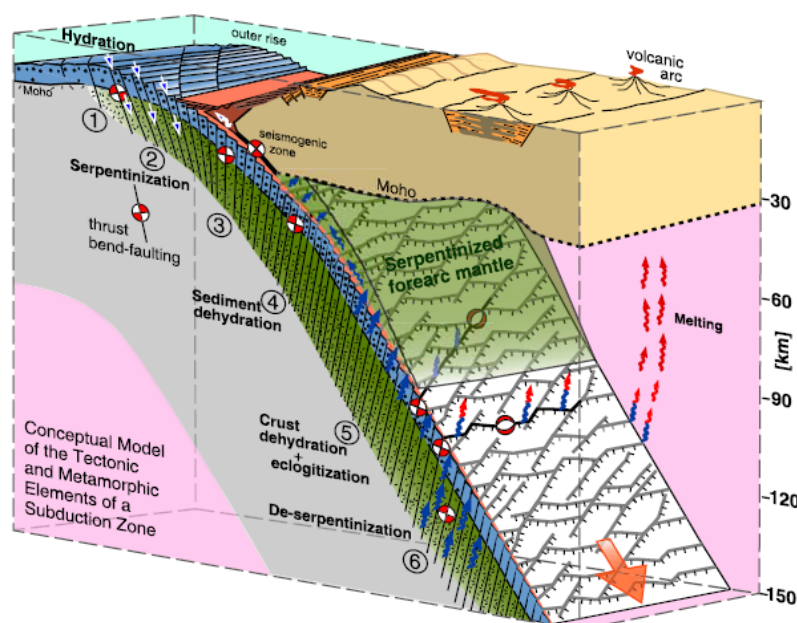


**Figure 1.4:** Gauche : Log schématique d'une section de lithosphère océanique (cas d'une ride rapide ; Boudier & Nicolas, 1985). Droite : Reconstruction schématique d'un fond océanique Téthysien du Jurassique (cas d'une ride lente) basée sur des observations de terrains d'ophiolites (essentiellement dans la zone du Queyras, Alpes française ; Lagabrielle & Cannat, 1990). Noter la position des basaltes reposant directement sur le manteau serpentinisé.

Nous nous intéresserons essentiellement au cas de la lithosphère océanique issue de rides lentes (Océan Atlantique et Téthysien). Ainsi la croûte et le manteau qui arrivent en subduction ont subi de nombreuses modifications minéralogiques dues à son hydratation et à la circulation de fluides hydrothermaux. Parmi les effets de l'hydratation, on observe une serpentinisation plus ou moins importante ainsi que la formation de minéraux de basse pression et basse température correspondant au faciès métamorphique des schistes verts (prehnite, amphibole, chlorite,...) et tout aussi susceptible d'emmagasinier de l'eau au sein de leur réseau cristallin. Les basaltes de la partie supérieure de la croûte pourraient contenir entre 2 et 6% d'eau en masse (Peacock, 1990 ; Schmidt & Poli, 1998 ; Hacker *et al.*, 2003) et les gabbros sous-jacents environ 1% (Peacock, 1990). Evidemment ces quantités restent éloignées des 13% d'eau contenue dans les serpentinites. Les sédiments reposant sur le fond océanique peuvent eux aussi contenir de grandes quantités d'eau, néanmoins, seule une partie sera entraînée en profondeur.

Une fois que la plaque s'est progressivement refroidie lors de son écartement de l'axe de la dorsale, les échanges géochimiques entre elle et l'océan sont relativement limités voir inexistants. Cependant, au niveau de la fosse, le ploiement de la croûte océanique est accommodé par une série de grandes failles d'extrados, pouvant atteindre des profondeurs

de 20 km. Cette série de failles permet la circulation d'eau dans la partie crustale et la partie supérieure du manteau lithosphérique (Fig. I.5 ; Christensen & Ruff, 1988 ; Hasegawa & Zhao, 1994 ; Ranero *et al.*, 2005).



**Figure I.5:** Modèle conceptuel illustrant la structure et l'évolution tectonique et métamorphique de la lithosphère océanique subduite formée en contexte de ride lente (Ranero *et al.*, 2005). La topographie de la plaque au niveau de l'avant-fosse a été exagérée afin de mieux faire ressortir les déformations associées au plongement de la plaque. Les plans de failles associés aux tremblements de terre sont projetés à la surface supérieure de la plaque subduite, ainsi que sur le plan de coupe verticale. L'hydratation de la croûte océanique est schématisée par les pointillés noirs.

## I.1.c.) Le coin mantellique

Le terme de coin mantellique est utilisé pour désigner la portion de manteau comprise entre le toit de la plaque subduite et la base de la plaque chevauchante. Ainsi, cette partie mantellique va être percolée par les fluides issus de la déshydratation de la plaque subduite, durant le processus de subduction, et être à l'origine des magmas d'arc de par sa fusion.

Grâce aux progrès récents de la géophysique, notamment de la tomographie sismique, la structure et la dynamique du manteau commencent à être relativement bien contraintes. Cette partie mantellique est caractérisée par une zone de vitesse sismique anormalement faible corrélée à de fortes atténuations sismiques : elle a été interprétée comme reflétant la présence d'un manteau chaud et très déformable (Stern, 2002). Toutefois, un milieu à faible viscosité peut aussi être lié à la présence de fluides et magmas résultant de la déshydratation de la plaque subduite (Kelemen *et al.*, 2003a ; Currie *et al.*, 2004 ; Hyndman *et al.*, 2005). Certains auteurs avancent que le courant mantellique créé par la plaque subduite dans le coin mantellique draine le manteau asthénosphérique vers la surface, amincissant alors la lithosphère sous l'arc volcanique ce qui contribue à augmenter la température et donc favorise le phénomène de fusion partielle (Eberle *et al.*, 2002). Toutefois, des modélisations employant des rhéologies dépendantes de la température et du

taux de déformation montrent que ces paramètres peuvent accroître la température dans le manteau et provoquer une fusion partielle anhydre par décompression adiabatique ([van Keken et al., 2002](#) ; [Cagnioncle et al., 2007](#)). La présence de fluides hydratés et magmatiques va aussi jouer un rôle primordiale sur la viscosité du manteau ([Hirth & Kohlstedt, 1996](#) ; [Korenaga & Karato, 2008](#)) et sa dynamique ([Arcay et al., 2005](#)).

Le coin mantellique est une zone importante pour la formation des magmas et contribue à la croissance de la croûte continentale. Il présente des caractéristiques minéralogiques et géochimiques complexes de par le fait qu'il est une zone de passage et d'échange importante entre le matériel arrivant depuis la plaque subduite et les décharges magmatiques continues. Cependant cette zone est difficile à contraindre de par le sous échantillonnage de xénolithes de péridotites provenant du coin mantellique ([Nixon, 1987](#)). Néanmoins certains facteurs géochimiques permettent d'identifier des péridotites provenant du coin mantellique de celles provenant d'un autre contexte. Ainsi, les péridotites issues du coin mantellique ont souvent subi une fusion partielle de plus ou moins haut degré ce qui conduit à leur déplétion ([Dick & Bullen, 1984](#) ; [Arai, 1994](#)) et présentent des fugacités d'oxygène plus fortes en moyenne par comparaison aux péridotites abyssales ([Ballhaus et al., 1991](#) ; [Parkinson & Arculus, 1999](#)). Les péridotites d'arrière arc sont souvent des harzburgites avec des spinelles chromifères ayant de fort *Cr-number* ( $>0.4$  ; [Arai & Ishimaru, 2008](#)). Le *Mg-number* des spinelles est plus bas que dans les péridotites abyssales pour un *Cr-number* donné ([Ishii et al., 1992](#) ; [Arai & Ishimaru, 2008](#)). Les teneurs en Na<sub>2</sub>O des clinopyroxènes sont faibles dans ces péridotites et les minéraux hydratés associés (amphibole, phlogopite) sont caractérisés par des teneurs en Ti relativement faibles comparées aux alcalins ([Arai & Ishimaru, 2008](#)).

Les études des xénolithes provenant de ce contexte géologique particulier ont démontré les effets du métasomatisme et ses conséquences. Parmi les principaux effets, on notera un fort enrichissement en silice, la formation de minéraux hydratés et la précipitation de sulfures ([Arai & Ishimaru, 2008](#)). L'enrichissement en Si de certaines harzburgites appauvries provenant du coin mantellique a été avancé par [Kesson & Ringwood \(1989\)](#) ; il en résulte la formation d'orthopyroxène secondaire au détriment de l'olivine. Les fluides aqueux en équilibre avec les péridotites sont enrichies en SiO<sub>2</sub> par rapport au Mg ([Nakamura & Kushiro, 1974](#) ; [Mibe et al., 2002](#)). Néanmoins ce point est encore sujet à débat ([Canil, 1992](#) ; [Kelemen et al., 1998](#)).

Les péridotites du coin mantellique montrent souvent des minéraux hydratés de seconde génération et ne présentant pas de lien avec les orthopyroxènes de seconde génération remplaçant les olivines primaires. Parmi ces minéraux hydratés, il est fréquemment observé de la pargasite et de la phlogopite, formées suite à la percolation d'un agent métasomatique décrit comme étant un fluide aqueux ([Aoki & Shiba, 1973](#)). Notons que

ces dernières possèdent parfois des teneurs en  $\text{TiO}_2$  plus faibles (ouest Pacifique : [Arai et al., 2007](#) ; Colorado Plateau : [Smith, 1979](#) ; [Smith et al., 1999](#) ; Wyoming Craton : [Downes et al., 2004](#)). Cette observation est en accord avec la percolation d'un fluide appauvri en Ti provenant de la déshydratation de la plaque subduite ([Keppler, 1996](#)).

Concernant l'état rédox des péridotites du coin mantellique, il est admis qu'elles présentent de fortes fugacités d'oxygène ([Brandon & Draper, 1996](#) ; [Parkinson & Arculus, 1999](#)), plus élevées que les valeurs habituellement observées sur les péridotites abyssales. Certains auteurs relient le fort degré d'oxydation du coin mantellique au métasomatisme responsable de la précipitation de phases aqueuses ([Brandon & Draper, 1996](#) ; [Parkinson & Arculus, 1999](#)). Bien que le processus responsable de l'augmentation de la fugacité d'oxygène dans ce contexte ne soit pas encore totalement compris, il semblerait que la formation de sulfures suite à la réaction entre les olivines du manteau et des fluides enrichis en soufre serait à même de relâcher de l'oxygène responsable de l'oxydation du coin mantellique métasomatisé ([Arai & Ishimaru, 2008](#)).

### I.1.d.) Le rôle de l'eau

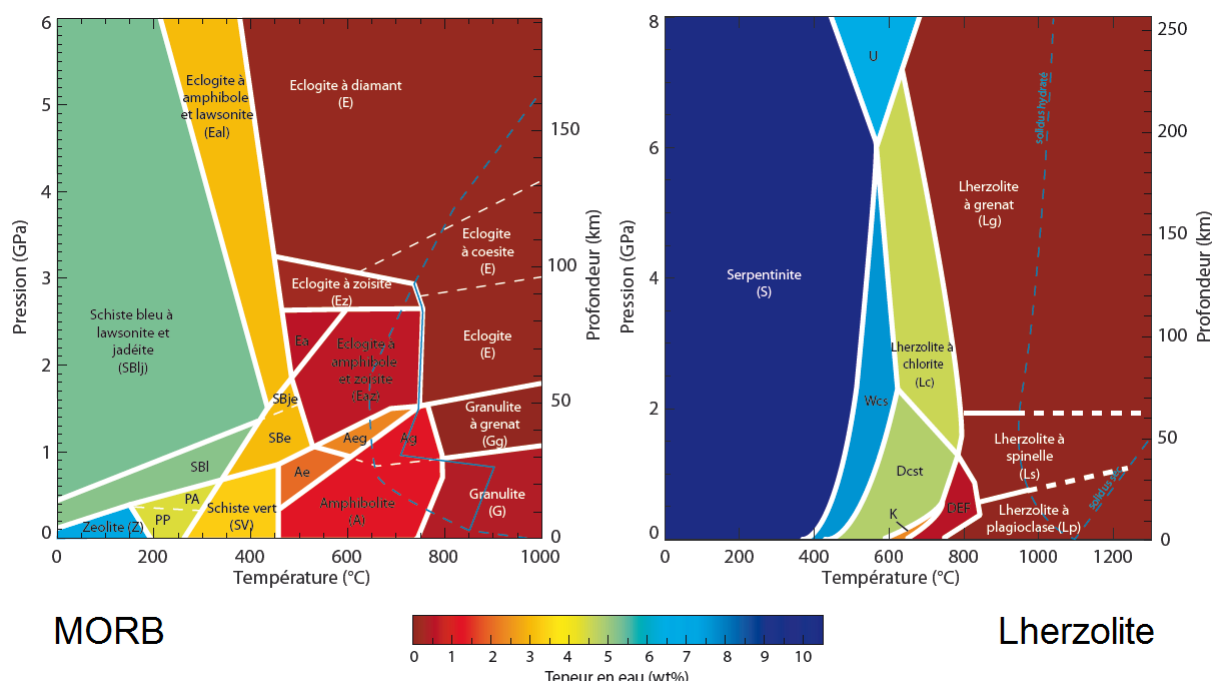
S'il est un facteur déterminant à prendre en compte pour comprendre la géochimie des zones de subduction, il s'agit bien de l'eau. Cette dernière peut être entraînée à relativement forte profondeur sous l'action du plongement de la croûte océanique dans le manteau. Toutefois, comme on vient de le voir, sous l'effet de la température et de la pression, l'eau va percoler dans le manteau sus-jacent et réagir avec les minéraux présents. L'eau peut être présente sous différentes configurations :

- à l'état moléculaire  $\text{H}_2\text{O}$  dans les magmas et/ou les fluides silicatés issus du panneau plongeant.
  - sous une forme hydroxylée et faisant partie intégrante du réseau cristallin de minéral hydraté (chlorite, serpentine, amphibole...) dans laquelle elle se trouve (sous la forme  $\text{OH}^-$ ).
  - sous une forme diffuse dans certains minéraux anhydres (olivine, pyroxène, grenat).
- Dans ce cas, l'hydrogène est absent mais des ions  $\text{H}^+$  sont incorporés pour compenser les défauts de charges. Lors de la déshydratation, les ions  $\text{H}^+$  se recombinent avec l'oxygène pour reformer de l'eau ([Richard, 2003](#)).

Le principal vecteur d'eau dans les zones de subduction est la subduction de croûte océanique hydratée. Comme on l'a vu précédemment, cette dernière est fortement hydratée au niveau de l'axe de la dorsale, ainsi qu'à l'entrée en subduction suite à la création de failles d'extrados ([Fig. I.5](#)). Le devenir de l'eau lors de la subduction a été très étudié,



notamment par l'étude des transformations minéralogiques subies lors du métamorphisme HP-BT (Peacock, 1990 ; Schmidt & Poli, 1998). Ainsi des diagrammes de phases minéralogiques ont été construits permettant de contraindre les conditions de stabilité des minéraux et les teneurs en eau associées (Fig. I.6 ; Hacker et al., 2003 ; Arrial, 2009).



**Figure I.6:** Diagramme de phase et teneur en eau d'un MORB (gauche) et d'une Lherzolite (droite) (Arrial, 2009 ; modifié d'après Hacker et al., 2003). Les positions des solidus sont issues du modèle de fusion anhydre et hydratée de Katz et al. (2003).

**Gauche :** SBl: schistes bleus à lawsonite; PA: préhnite-actinolite; PP: préhnite-pumpellyite; SBe: schistes bleus à épidote; SBje: schistes bleus à jadéite et épidote; Ea: éclogite à amphibole; Aeg: amphibolite à épidote et grenat; Ae: amphibolite à épidote; Ag: amphibolite à grenat.

**Droite :** Wcs: wherlite à serpentine et chlorite; Dcst: dunite à serpentine, chlorite et trémolite. Les faciès DEF, U, et K sont des compositions intermédiaires.

Les teneurs en eau respectives de chacun des faciès sont présentées dans la table I.1.

Comme schématisé sur la figure I.6, la plupart des faciès peuvent accepter des quantités d'eau plus ou moins importantes (Table I.1), et ce malgré le processus continu de déshydratation tout au long de la subduction. Concernant la croûte océanique, la plupart des faciès métamorphiques sont susceptibles de contenir de l'eau (Table I.1). Ces teneurs varient de près de 7 wt.% pour le faciès zeolite à 0.09 wt.% pour des conditions éclogitiques. Ainsi une quantité infime d'eau est recyclée dans le manteau asthénosphérique. Toutefois, la grande majorité de l'eau est relâchée depuis la plaque descendante et remonte par différence de densité : la principale zone de déshydratation se situe pour des températures de l'ordre de 300 à 500°C et des pressions supérieures à 1 GPa. Pour ce qui est de la lithosphère mantellique subduite (considérée comme étant de composition lherzolitique), là encore, des quantités d'eau non négligeables peuvent être véhiculées (Fig. I.6 ; Table I.1). Le principal vecteur d'eau dans le manteau est la serpentine avec des teneurs supérieures



à 10 wt.%, et ce jusqu'à des températures de l'ordre de 600-700°C (Ulmer & Trommsdorff, 1995 ; Wunder & Schreyer, 1997). Par la suite ce sont des minéraux comme l'amphibole, la chlorite ou la phlogopite qui porteront l'eau à des températures plus élevées, mais en quantité moindre (Schmidt & Poli, 1998 ; Hacker *et al.*, 2003). Il est admis que le manteau ne contient plus d'eau sous forme hydroxylée au delà de 800°C et 2 GPa.

Faciès minéralogique	Teneur maximale en eau (wt.%)
<b>MORB</b>	
Zéolite	7.27
Prehnite-Actinolite	4.4
Prehnite-Pumpellyite	4.4
Schiste bleu à lawsonite	5.19
Schiste bleu à lawsonite et jadéite	5.37
Schiste bleu à épidote	3.08
Schiste bleu à épidote et jadéite	3.08
Schiste vert	3.3
Amphibolite	1.29
Amphibolite à grenat	1.29
Amphibolite à épidote	2.05
Amphibolite à épidote et grenat	2.42
Eclogite à zoïsite et amphibole	0.72
Eclogite à amphibole	0.6
Eclogite à amphibole et lawsonite	3.05
Eclogite à zoïsite	0.25
Eclogite à diamant	0.09
Eclogite à coésite	0.09
Eclogite	0.09
Granulite à grenat	0.00
Granulite	0.53
<b>Lherzolite</b>	
Serpentinite	10.5
Wherlite à chlorite et serpentine	7.6
Dunite à chlorite, serpentine et trémolite	4.8
Lherzolite à chlorite	4.5
Dunite à trémolite, chlorite et plagioclase	2.3
Lherzolite à plagioclase et spinelle	0.5
Pyroxénite	6.5
Lherzolite à plagioclase	0.0
Lherzolite à spinelle	0.0
Lherzolite à grenat	0.0

**Table I.1:** Teneurs en eau théoriques des différents faciès minéralogiques pour des diagrammes de phases de MORB et de Lherzolite (Hacker *et al.*, 2003 ; Arrial, 2009).

Le métamorphisme prograde au sein de la plaque subduite, aussi bien dans la partie crustale (faciès MORB) que dans la partie mantellique (faciès Lherzolite), tend à la déshydrater en l'espace de 100 à 200 kilomètres de profondeur. L'eau qui s'en échappe, va percoler le coin mantellique sus-jacent aboutissant à sa fusion partielle et par la suite au

magmatisme d'arc ([Tatsumi, 1986](#) ; [Morris J. et al., 1990](#) ; [Plank & Langmuir, 1993](#)). Cette théorie est renforcée par l'observation de forte teneur en eau dans les magmas d'arcs primitifs (1.7 wt.% en moyenne ; [Sobolev & Chaussidon, 1996](#)) comparée aux 0.1-0.5 wt.% d'eau habituellement observés dans les magmas primitifs des rides océaniques. Nous reviendrons sur les caractéristiques géochimiques des magmas d'arc dans la partie [I.3.b](#).

Au sujet des transferts d'eau depuis la plaque océanique vers le coin mantellique, plusieurs types de migration ont été déterminés ([Stern, 2002](#)) :

- pour une plaque plongeante suffisamment froide et une porosité inférieure à 8%, l'eau présente sous forme liquide augmente la pression des pores et peut être à l'origine de ruptures sismiques ([Davies, 1999](#)).

- la circulation d'eau à travers les pores est aussi possible pour un réseau interconnecté. Ce mécanisme très lent favorise l'interaction avec les phases minérales de l'encaissant.

- un troisième type de circulation mis en évidence est celui de la formation de diapir de serpentinites, en relation avec la plus faible densité de cette lithologie. Ainsi [Gerya & Yuen \(2003\)](#) ont modélisé la remontée de diapirs froids depuis la couche serpentineuse du coin mantellique vers le coin asthénosphérique, et ce à une vitesse de quelques centimètres par an.

Nous retiendrons de cette première partie que la subduction de plaque lithosphérique océanique permet l'introduction de quantité d'eau non négligeable au sein du manteau. De par son réchauffement et le métamorphisme associé, la majeure partie de cette eau percole vers le haut dans le manteau sus-jacent ([Iwamori & Zhao, 2000](#) ; [Arcay et al., 2005](#)), y provoquant sa fusion et la formation des magmas primitifs d'arc.

Comme on vient de le voir succinctement, une seule phase minéralogique peut transporter de grandes quantités d'eau en contexte de subduction et sur une gamme P-T relativement importante : il s'agit de la serpentine. Nous focaliserons le reste de ce travail sur cette phase.

### I.2.) Généralités sur les serpentinites et leurs minéraux associés

#### I.2.a.) Définition et généralités

##### • *Serpentinites*

“Very interesting rocks, but of what use are they?” ([Moorhouse, 1959](#))

Le nom serpentinite dérive du mot latin *serpentinus* ([Agricola, 1556](#)) référant à la couleur verte et à leur aspect ressemblant parfois à des écailles de serpent. L’aspect en peau de serpent caractéristique des serpentinites est à l’origine du mot ophiolite (du grec *ophis* = serpent ; [Brongniart, 1821](#)) dont elles sont une phase d’altération classique. Par la suite, certains auteurs ont utilisé le terme d’ophiolite comme nom générique pour les serpentinites. Cependant, le nom serpentinite ayant été défini principalement pour une lithologie particulière et ce, bien avant le terme d’ophiolite, cette appellation fut acceptée pour décrire ce type de roche ([Amstutz, 1980](#)). Toutefois, les termes ophicalcite et ophicarbonatite sont encore utilisés pour déterminer les roches serpentineuses carbonatées.

Les serpentinites sont des roches composées principalement de minéraux serpentineux (ou serpentines ; à savoir lizardite, chrysotile et antigorite), associés à des phases accessoires comme des oxydes de fer (magnétite principalement, chromite), brucite, silicates magnésien et/ou alumino-calcique et parfois des reliques des minéraux originels (e.g. olivine, pyroxène). Elles résultent de l’altération aqueuse et/ou du métamorphisme de roches mafiques à ultramafiques, notamment des péridotites.

##### • *Serpentinisation*

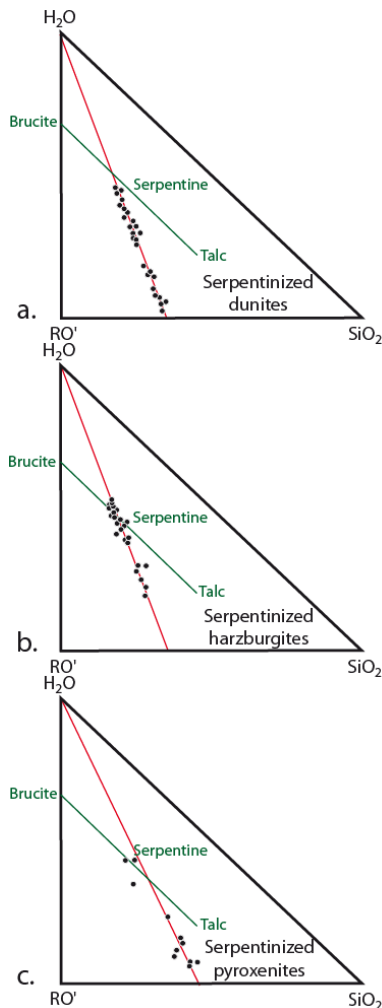
La caractéristique principale de la serpentinisation est une forte hydratation de l’ordre de 11 à 15% dans la composition globale finale. L’eau est principalement incorporée de manière structurale dans les phases serpentineuses (13% d’eau en moyenne), mais peut aussi être stockée dans des silicates magnésiens moins hydratés tels que l’antophyllite et le talc, phases souvent associées à la serpentinisation. Une deuxième conséquence de la serpentinisation est l’oxydation du fer due à la formation de magnétite car la serpentine n’incorpore pas ou peu de fer dans son système cristallin. La serpentinisation s’accompagne aussi d’une augmentation du volume solide du protolithe originel ([O’Hanley, 1992, 1996](#) ; [Andreani et al., 2007](#)).

La question concernant les changements géochimiques sur le budget global de la roche totale, durant la serpentinisation, fut longuement débattue. Le problème étant qu’il est

quasiment impossible de comparer une roche altérée à son protolithe afin de contraindre et d'évaluer les flux géochimiques. Comme indiqué par Mével (2003), la clé du problème réside dans le volume des serpentinites. En effet, ces dernières ont une densité moindre comparée à celle d'une péridotite fraîche ( $2.5 \text{ g/cm}^3$  versus  $3.3 \text{ g/cm}^3$ ). Ainsi, si la serpentinitisation se déroule à volume constant, la baisse de densité est forcément accompagnée d'une perte d'éléments. À l'inverse, une conservation des concentrations géochimiques initiales implique une augmentation de volume pour expliquer la baisse de densité observée.

Toutefois, le problème de l'augmentation de volume associé à la serpentinitisation n'est pas totalement résolu et a été longtemps débattu (Graham, 1917 ; Cooke, 1936 ; Thayer, 1966 ; Hostetler *et al.*, 1966 ; Gresens, 1967 ; Coleman & Keith, 1971 ; Coleman, 1971 ; Wicks & Whittaker, 1977 ; Komor *et al.*, 1985). La plupart des serpentinites présentes sur le fond océanique se sont formées sous des conditions statiques ; les serpentines dérivant des minéraux primaires conservent les caractéristiques de la texture initiale, ce qui n'implique pas d'augmentation du volume à l'échelle du cristal (Mével, 2003). Cependant, à l'échelle macroscopique, les serpentinites océaniques présentent souvent des réseaux complexes de veines de diverses générations et compatibles avec une augmentation de volume (Andreani *et al.*, 2007). Les mêmes conclusions ont été avancées par O'Hanley qui a observé qu'une serpentinitisation progressive en domaine continental produisait des figures en noyau ou amande (*kernel pattern*) plaidant aussi en faveur d'une augmentation de volume (O'Hanley, 1992). Ces figures consistent en une couronne totalement serpentinisée entourant des cœurs de péridotites partiellement ou non serpentinisés. Ces figures sont observables à différentes échelles, allant de la lame mince à l'affleurement d'une dizaine de mètres. Associées à ces figures, il a été observé des fractures croisées, représentant une fracturation expansive, au sein de la périphérie serpentinisée. Ces dernières sont causées par une augmentation de volume accompagnant la serpentinitisation des cœurs des *kernel* (O'Hanley, 1992). Les mesures de la densité de ces fractures dans les bordures des *kernels* sont compatibles avec la magnitude des changements de volume accompagnant la serpentinitisation d'une péridotite (O'Hanley, 1992).

Logiquement, la teneur en eau permet de contraindre le degré de serpentinitisation. Ainsi, en plottant la plupart des éléments majeurs en fonction de la teneur en eau, Thayer (1966) démontre une légère diminution des teneurs en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$  et de la somme  $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{FeO}$  corrélée avec le degré de serpentinitisation ; à l'inverse  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  augmente avant d'atteindre un palier pour une teneur en eau de 8%. Cette augmentation de la teneur en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est principalement contrôlée par la précipitation d'oxyde de fer tel que la magnétite. Au dessus de 14% d'eau, Thayer (1966) observait une augmentation de la somme  $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{FeO}$  et une diminution de  $\text{SiO}_2$  consistant avec une augmentation de la quantité modale en brucite.



**Figure 1.7:** Diagrammes ternaires présentant les compositions RO'-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O renormalisées pour des dunites (a), harzburgites (b) et pyroxénites (c) serpentinisées. On note que le rapport d'oxydes reste constant pendant la serpentinisation. RO' est défini comme la somme MgO+CaO+Fe total (sous la forme FeO)+MnO+NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Modifié d'après la figure de [Bogolepov \(1970\)](#).

D'autres études ([Bogolepov, 1970](#) ; [Coleman & Keith, 1971](#)) ont démontré que la serpentinisation de protolithes dunitique, harzburgitique ou pyroxénitique se faisait pour un rapport RO'/SiO<sub>2</sub> constant (RO'=MgO+CaO+Fe total calculé en FeO+MnO+NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Projeté dans un diagramme ternaire RO'-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, les tendances décrites par les dunites et harzburgites serpentinisées recoupaient la ligne reliant les compositions de brucite et serpentine, alors que les pyroxénites serpentinisés recoupaient cette même ligne entre les pôles serpentine et talc ([Fig. 1.7](#)).

Sur la base des variations corrélées entre la plupart des éléments (CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO/MgO), il est reconnu que la majorité des variations géochimiques reflètent les hétérogénéités primaires des protolithes péridotitiques, malgré la faible mobilisation de certains éléments (i.e. perte de CaO ; [Miyashiro et al., 1969](#)).

De nombreux travaux vont dans ce sens : [Coleman & Keith \(1971\)](#) ont évalué les flux géochimiques sur des péridotites serpentinisées de la formation Franciscaine (Monts Burro, Californie) et démontrent que la serpentinisation n'affecte pas les concentrations en éléments majeurs, à l'exception faite du calcium. Il en résulte donc selon eux une augmentation de volume de près de 35% pour les harzburgites et 48% pour les dunites. Les mêmes conclusions ont été faites par [Komor et al. \(1985\)](#) durant l'étude de dunites et wehrlites serpentinisées provenant de l'ophiolite de "Bay of Island". Malgré l'absence de calcul de bilan de masse sur des péridotites abyssales serpentinisées, il est généralement admis que les éléments majeurs ne sont pas affectés durant la serpentinisation hydrothermale, impliquant là aussi une augmentation de volume ([Hébert et al., 1990](#) ; [Komor et al., 1990](#) ; [Mével et al., 1996](#)). La seule évidence d'une perte de magnésium a été décrite par [Snow & Dick \(1995\)](#) sur des péridotites altérées à basse température, et a été expliquée

par la formation de minéraux argileux. Dans ce cas particulier, la perte de magnésium a été estimée à près de 5% et résulterait d'une altération aqueuse pour des températures bien inférieures à 100°C, probablement durant l'exposition de ces roches sur le fond marin.

Des expériences entre des péridotites et de l'eau ont aussi été menées afin de contraindre ce problème. Elles se sont déroulées dans une gamme de température allant de 200° à 400°C pour des pressions de l'ordre de 500 bars (Allen & Seyfried, 2003 ; Janecky & Seyfried, 1986 ; Seyfried & Dibble, 1980). Ces expériences n'ont pas permis de conclure sur la mobilité des éléments majeurs car l'équilibre n'a jamais été atteint. Cependant, dans la plupart des réactions, il a été observé au début une augmentation de la teneur en SiO<sub>2</sub> tandis que MgO et le pH diminuait. Un faible pH favorise la dissolution du Fe, Mn, Zn. Puis, par la suite, le pH augmentait et les taux de dissolution diminuaient. Ces approches expérimentales ont montré que les processus réaction sont dépendants de l'assemblage minéralogique des péridotites, de la chimie de la solution aqueuse, en particulier de sa concentration en MgO qui influence le pH, mais aussi de la cinétique de dissolution des minéraux et du rapport eau/roche.

L'ensemble de ces observations indiquent que la serpentinisation se fait sans réelle perte des cations majeurs (à l'exception du CaO). Ces résultats confirment que la serpentinisation est un processus isochimique qui, de par un apport non négligeable d'eau, s'accompagne d'une augmentation de volume (O'Hanley, 1992, 1996 ; Andreani *et al.*, 2007).

La serpentinisation résultant de l'hydratation de roches ultrabasiques, il en découle que ce phénomène se déroulera dans des contextes géologiques particuliers étant donné que ces roches ne sont pas typiques de la croûte terrestre. Les serpentinites vont donc apparaître dans des zones où des fluides hydratants peuvent percoler dans des roches ultrabasiques telles que des péridotites.

### *Serpentinisation en contexte divergent*

Une des zones géologiques typiques de serpentinisation en contexte divergent se situe au niveau des dorsales océaniques, de préférence lentes, grâce à la circulation de fluides hydrothermaux. L'eau de mer est le fluide responsable de l'hydratation des péridotites abyssales comme l'indique les études réalisées sur les isotopes stables de l'oxygène et de l'hydrogène, et la serpentinisation océanique se ferait essentiellement pour des températures inférieures à 450-500°C (Früh-Green *et al.*, 1996 ; Agrinier & Cannat, 1997).

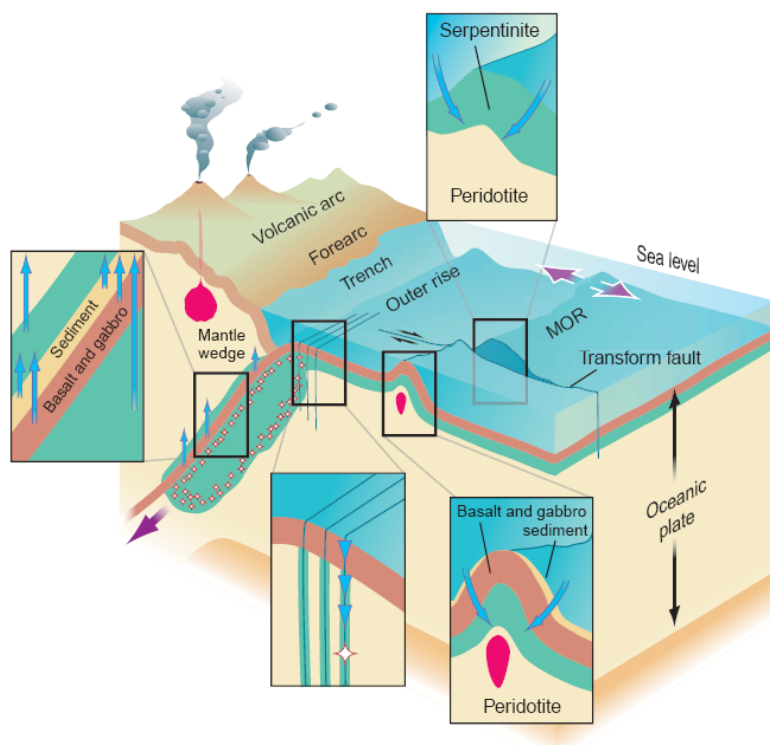
Les dorsales lentes (vitesse d'ouverture de 1 à 5 cm/an ; exemple de la dorsale Médio-Atlantique), présentent une activité magmatique épisodique qui permet l'affleurement du manteau subocéanique lors des périodes amagmatiques (Cannat, 1993 ; Cannat *et al.*, 1995), et sont ainsi propices à la serpentinisation (taux de serpentinisation de l'ordre de 60 à

100% ; Mével, 2003). En effet, la croûte océanique d'épaisseur relativement faible, l'est encore plus au niveau des grands systèmes de failles transformantes qui segmentent et décalent l'axe de la dorsale (Figs. I.4, I.5 et I.8). Ces zones de fracture sont des endroits privilégiés pour la pénétration des fluides en profondeur, facilitant la serpentinitisation (Epp & Suyenaga, 1978 ; Francis, 1981 ; O'Hanley, 1991). Les dorsales rapides (vitesse d'ouverture supérieure à 9 cm/an ; exemple de la dorsale Est Pacifique) présentent une activité magmatique plus importante et continue dans le temps aboutissant à une croûte océanique plus épaisse que dans le cas des dorsales lentes (6-7 km d'épaisseur). Les péridotites ne peuvent affleurer sur le fond océanique et sont donc soumises à un fort gradient thermique (Sinton & Detrick, 1992). Ainsi, il est très difficile, voir impossible d'observer des péridotites serpentinisées dans ce contexte, à l'exception faite de quelques rares fenêtres tectoniques (Hess Deep, Mével & Stamoudi, 1996).

Dans ces contextes océaniques, la serpentinitisation semble être contrôlée préférentiellement par des fractures et les joints de grains des minéraux primaires. Cependant les mécanismes de transfert des fluides et leur extension en terme de profondeur sont encore mal contraints. Les champs de stabilité des phases serpentineuses observées (essentiellement de type lizardite) ainsi que les études isotopiques (O, H) situent un front de serpentinitisation stable jusqu'à des températures de l'ordre de 450-500°C (Evans *et al.*, 1976) correspondant à une profondeur de 7 km environ dans le cas des dorsales lentes (Escartin *et al.*, 1997). Des conclusions similaires sont avancées par l'étude de la microsismicité, enregistrée sous le plancher océanique au niveau des dorsales lentes, montrant qu'elle s'étend entre 2 et 9 km de profondeur (Kong *et al.*, 1992). Cette microsismicité explicite la présence de fractures pouvant conduire des fluides jusqu'à de telles profondeurs. Les serpentinites océaniques sont caractérisées par des textures d'altération pseudomorphique (texture maillée ou en sablier et bastites ; Aumento & Loubat, 1971 ; Wicks & Whittaker, 1977 ; Prichard, 1979), témoignant d'une serpentinitisation statique par infiltration pervasive de fluides. Ces serpentinites présentent parfois des textures de recristallisation ainsi que différentes générations de veines les recoupant (Andreani *et al.*, 2007). La lizardite est la phase dominante, associée parfois à du chrysotile et de l'antigorite (Stamoudi, 2002 ; Andreani *et al.*, 2007). Viti & Mellini (1998) reportent la présence de serpentines polygonales au sein des mailles.

Comme on le verra par la suite, la serpentinitisation d'olivines riches en fer aboutit à la formation de quantité non négligeable de magnétite. De par ses propriétés magnétiques rémanentes, cette dernière contribue à augmenter la susceptibilité magnétique des péridotites abyssales hydratées. Certains auteurs avancent que la contribution des serpentinites océaniques à l'anomalie magnétique marine serait significative pour une serpentinitisation atteignant au minimum 75% (Oufi *et al.*, 2002).





**Figure 1.8:** Schéma illustrant les différents contextes géologiques propices à la serpentinisation (Kerrick, 2002).

De droite à gauche (rectangle) :

- Serpentinisation à l'aplomb de la ride au niveau des zones de fractures transformantes
- Serpentinisation au niveau de cellules convectives hydrothermales à l'aplomb des rides lentes.
- Serpentinisation au niveau de la fosse de subduction, de par la formation de failles normales due au plongement de la plaque en subduction, provoquant un régime extensif localisé.
- Serpentinisation du coin mantellique par percolation des fluides relâchés depuis la plaque subduite lors de sa déshydratation.

## - Serpentinisation en contexte convergent

Le devenir d'une lithosphère océanique étant d'être subduite, les serpentinites abyssales vont donc être soumises à des contraintes compressives. Elles vont, lors de la subduction, subir des transformations métamorphiques entraînant leur déstabilisation. En parallèle, les péridotites du coin mantellique sus-jacent à la plaque subduite vont subir une serpentinisation sous l'action des fluides relâchés depuis le *slab* (Fig. 1.8 ; Guillot *et al.*, 2000, 2001 ; Hattori & Guillot, 2003, 2007). Dans ce contexte, les serpentinites vont avoir un rôle primordial dans le cycle géochimique des zones de subduction, rôle que nous prendrons le temps de détailler au fil de ce mémoire. Néanmoins, certaines parties, serpentinisées ou non (Wenner & Taylor, 1973 ; Sheppard, 1980), de la lithosphère océanique peuvent être préservées de la subduction et conservées sous forme d'ophiolites par obduction sur la marge continentale. Une serpentinisation secondaire par des fluides météoritiques est possible (Barnes & O'Neil, 1967 ; Wenner & Taylor, 1973). Cette hypothèse est encore discutée du fait que la préservation du signal isotopique est mal comprise et que les signatures expliquées pourraient être dues à des échanges isotopiques entre l'eau météorique et les serpentines initialement présentes (Agrinier *et al.*, 1988 ; Yiu *et al.*, 1990).

Une partie des serpentinites abyssales subduites peut ensuite être exhumée au sein de paléo-complexe de subduction où elles sont fréquemment associées à des roches métamorphiques (faciès des schistes verts à éclogitique). De nombreux exemples ont été décrits dans le monde : Alpes (Scambelluri *et al.*, 1995 ; Hermann *et al.*, 2000 ; Schwartz, 2000 ; Schwartz *et al.*, 2001), Cuba (Auzende *et al.*, 2002 ; Hattori & Guillot, 2007),

République Dominicaine (Hattori & Guillot, 2007 ; Saumur *et al.*, 2010). Malgré le fait qu'elles aient subi un métamorphisme de haute pression et basse à moyenne température typique des contextes de subduction, les serpentinites sont peu ou pas déstabilisées. En effet les travaux expérimentaux d'Ulmer & Trommsdorff (1995) et Wunder & Schreyer (1997) montrent que la phase serpentineuse de haute température (antigorite) peut résister aux conditions P-T imposées par la subduction ; nous reviendrons sur la stabilité des phases serpentineuses dans la partie I.2.d. Nous nous intéresserons pour partie lors de ce travail à ces serpentinites abyssales ayant subi un gradient métamorphisme de type Franciscain, et plus particulièrement à des échantillons provenant de Cuba et de la République Dominicaine. La mise en évidence de la présence de serpentinites subduites s'est faite par l'étude de la sismicité. Des séismes de profondeur intermédiaire (50 à 300 km) sont observés dans des conditions supposées ductiles. Ils ont tendance à se localiser dans la croûte et le manteau océanique subduits. Les modèles actuels expliquent ces microséismes par des réactions de déshydratation. Kirby *et al.* (1996) les expliquent par la fragilisation de la croûte océanique lors de son éclogitisation, tandis que d'autres auteurs proposent que la déshydratation des serpentinites favoriserait un retour au domaine cassant et fragile par augmentation de la pression fluide (Meade & Jeanloz, 1991 ; Peacock, 2001 ; Perillat *et al.*, 2005). Néanmoins, ce point est encore actuellement débattu, certains auteurs pensant que la déshydratation n'est pas assez rapide pour provoquer des phénomènes sismiques et privilégient la réactivation de failles océaniques préexistantes (Ranero *et al.*, 2005).

Si, comme on vient de le voir, il est possible de subduire des serpentinites abyssales au niveau des zones de subduction, il est aussi possible d'en créer dans ce contexte (Fig. I.8). En effet, l'enfouissement de la croûte océanique provoque la déshydratation des lithologies la constituant : sédiments, basaltes et gabbros hydratés et bien entendu serpentinites. La profondeur de déshydratation étant fonction du champ de stabilité des minéraux hydratés et du géotherme local ; ce point sera discuté ultérieurement dans le paragraphe I.3. L'eau expulsée des minéraux hydratés constitutifs de la plaque subduite va percoler vers la surface, par différence de densité, et hydrater le coin mantellique sus jacent (Gill, 1981 ; Peacock, 1987a, 1987b, 1993 ; Bebout & Barton, 1989 ; Guillot *et al.*, 2000, 2001 ; Hattori & Guillot, 2003). Créant un fort contraste de densité et de viscosité entre les serpentinites néoformées ( $2.6 \text{ g/cm}^3$ ) et le manteau adjacent ( $3.2 \text{ g/cm}^3$ ), la serpentinitisation du coin mantellique pourrait expliquer, au même titre que les sédiments (Cloos, 1986), et prolonger en profondeur le phénomène d'exhumation de roches de haute à ultra-haute pression parfois observées dans les prismes d'accrétion (Hermann *et al.*, 2000 ; Schwartz *et al.*, 2001 ; Guillot *et al.*, 2000, 2001, 2009). Ce processus s'observe actuellement au niveau de la zone de subduction des Mariannes par la formation de diapirs serpentineux en position

avant-arc (Fryer & Fryer, 1987 ; Fryer, 1992 ; Fryer & Salisbury, 2006 ; Sakai *et al.*, 1990 ; Savov *et al.*, 2005a, 2005b, 2007).

De par leur champ de stabilité relativement important (600-700°C soit 100-170 km de profondeur ; Ulmer & Trommsdorff, 1995 ; Wunder & Schreyer, 1997), les serpentinites, aussi bien océaniques que celles du coin mantellique, sont un vecteur d'eau non négligeable dans le cycle géochimique des zones de subduction (Scambelluri *et al.*, 1995 ; Hattori & Guillot, 2003). Elles pourraient contribuer, de par leur déshydratation à des profondeurs proches de 150 km, à la formation des magmas d'arc (Ulmer & Trommsdorff, 1995 ; Hattori & Guillot, 2003). Ce point sera largement discuté par la suite.

Précisons aussi que les serpentinites sont parfois présentes au niveau des failles actives où elles ont un impact sur la sismicité superficielle continentale. En effet les serpentinites accrétées en marge continentale peuvent par la suite être recoupées par des failles plus récentes (cas de la faille San Andreas en Californie ; Irwin & Barnes, 1975 ; Andreani, 2003 ; faille de Motagua au Guatemala ; Dengo & Logan, 1981). Le comportement rhéologique des serpentinites au sein de ces failles pourrait expliquer le partitionnement sismique-asismique observé le long des zones actives (Bürgmann *et al.*, 2000).

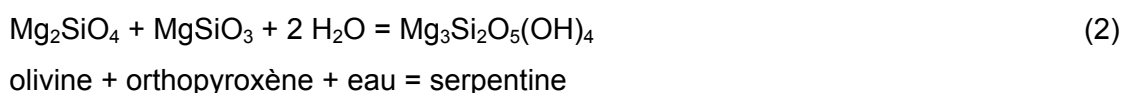
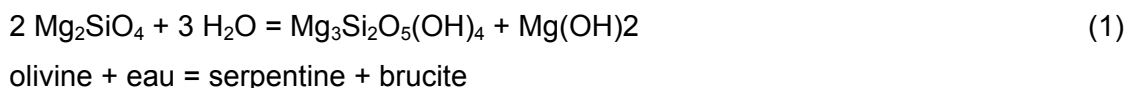
Comme on vient de le voir, la serpentinitisation est un processus loin d'être anodin à la surface de la Terre. Nombre d'auteurs pensent que son action pourrait être à l'origine de la vie sur Terre. En effet, au niveau des dorsales lentes, les péridotites peuvent se retrouver directement au contact de l'eau de mer. L'interaction résultante entre les roches ultramafiques mantelliques et l'eau de mer engendre une production d'hydrogène (H<sub>2</sub>) et de méthane (CH<sub>4</sub>) (e.g. Moody, 1976 ; Berndt *et al.*, 1996). Ces gaz sont fortement enrichis dans les fluides hydrothermaux (Charlou *et al.*, 2002). L'hydrogène et le méthane produits de manière abiotique sont susceptibles de se recombiner par réaction de type Fischer-Tropsch (e.g. Holm & Charlou, 2001), et ainsi donner des chaînes hydrocarbonées plus longues de types hydrocarbures (Horita & Berndt, 1999). Les sources hydrothermales sont considérées comme des lieux propices à l'apparition de la vie sur Terre (Russel *et al.*, 2005). D'autre part, certains auteurs proposent que le phénomène de serpentisation puisse se dérouler ailleurs que sur Terre, comme ce serait le cas sur Mars, expliquant la dichotomie topographique de la partie sud de l'hémisphère, l'absence d'anomalie gravitaire à l'air libre associée et à la présence d'une forte anomalie magnétique (Quesnel *et al.*, 2009).

### • *Serpentines et phases associées*

Etant donné que l'assemblage minéralogique primaire des roches ultramafiques est relativement constant, les minéraux secondaires dérivant de la serpentinitisation le sont tout autant. Pour exemple, l'assemblage minéralogique d'une péridotite abyssale serpentinisée est composé de serpentine + magnétite ± talc ± brucite ± trémolite (Mével *et al.*, 2003).

Peuvent s'ajouter à cet assemblage de nombreux minéraux accessoires tels que des chromites ferrifères, chlorites, sulfures et métaux natifs, minéraux argileux, diopsides et olivines secondaires métamorphiques, et hornblendes. Ces phases sont souvent en déséquilibre, reflétant ainsi des événements pré- ou post-serpentinisation.

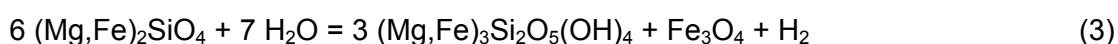
- Bien qu'un grand nombre de réactions puissent décrire la formation de **serpentine** (voir [O'Hanley, 1991](#)), les plus communes réfèrent à un système purement magnésien :



Les trois espèces dominantes sont la lizardite, le chrysotile et l'antigorite, différant par leurs structures cristallographiques ; leurs spécificités seront détaillées dans le paragraphe suivant ([I.2.c](#)). Les serpentinites abyssales présentent la lizardite comme phase dominante ([Miyashiro et al., 1969](#) ; [Moody, 1976](#) ; [Prichard, 1979](#)), parfois associée intimement avec du chrysotile. Toutefois le chrysotile apparaît préférentiellement au sein des veines et des fractures ([Andreani et al., 2007](#)), ou est issu de la recristallisation de lizardite ([Stamoudi, 2002](#)). L'antigorite quant à elle se trouve principalement dans des serpentinites ayant été soumises à des conditions P-T plus élevées.

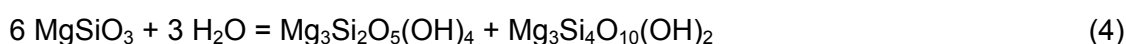
Il est difficile d'établir une composition chimique type pour les serpentines tant celle-ci est dépendante des minéraux primaires dont elles dérivent ([Hébert et al., 1990](#) ; [Mével & Stamoudi, 1996](#)). Les serpentines issues d'olivine sont généralement appauvries en aluminium et chrome, mais enrichies en nickel, alors que les serpentines formant les bastites (ancien pyroxènes) contiennent de l'aluminium et du chrome. La teneur en fer varie en fonction de la quantité de magnétite recristallisée, reflétant ainsi les conditions redox ([Oufi et al., 2002](#)).

- Comme on vient de le voir, la **magnétite** est un minéral ubiquiste dans les serpentinites, dérivant de la réaction suivante :



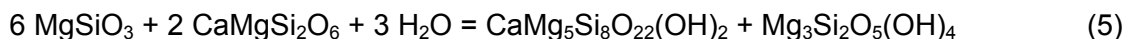
A noter que cette réaction, de part l'oxydation du fer, est productrice d'hydrogène. La magnétite se dispose souvent de manière linéaire, soulignant les bordures de grains des minéraux primaires. Les tailles de ces magnétites sont souvent de l'ordre de quelques microns.

- Autre minéral souvent présent dans les serpentinites, le **talç** qui fait suite à l'altération des orthopyroxènes. Souvent présent dans les fractures, il résulte de la réaction suivante :



orthopyroxène + eau = serpentine + talc

- Les **amphiboles**, bien que peu souvent abondantes, sont parfois associées aux serpentinites. La variété la plus commune est la **trémolite** (amphibole fibreuse), souvent associée à l'altération des pyroxènes :



orthopyroxène + clinopyroxène + eau = trémolite + serpentine

D'autres variétés d'amphiboles (magnésio-hornblende, édénite, cummingtonite) sont parfois associées aux serpentines, mais les relations texturales suggèrent qu'elles pré-datent généralement le phénomène de serpentinitisation (Kimball *et al.*, 1985 ; Bideau *et al.*, 1991).

- La **brucite** (hydroxide de magnésium) est parfois observée au sein des textures de type *mesh* et plus souvent dans les veines. Cependant, elle est une phase principale à Hess Deep (Früh-Green *et al.*, 1996 ; Mével & Stamoudi, 1996). Sa formation est décrite par la réaction (1).

- D'autres phases minéralogiques peuvent être observées comme des ferri-chromites résultant de l'altération de spinelle alumineux. Cette réaction fournit de l'aluminium et une couronne de chlorite est fréquemment observée en bordure des grains de spinelle altéré (Hébert *et al.*, 1990). Des sulfures sont parfois observés (pentlandite, marcassite, haezlewoodite) ainsi que des métaux et/ou alliages natifs (cuivre, arawuite, taenite ; Alt & Shanks, 1998 ; Hattori *et al.*, 2005) qui font suite à la recristallisation de sulfures primaires. Des veines de carbonates sont souvent observées (aragonite, calcite) et correspondent à des stages de circulations de fluide plus tardifs et ne sont pas en équilibre avec les phases serpentineuses.

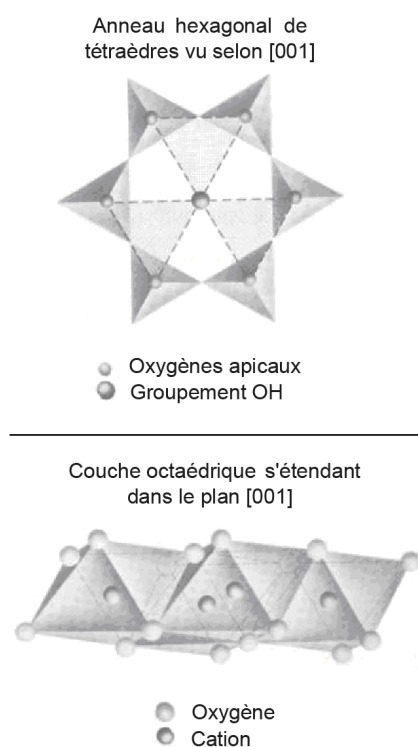
### • Assemblages minéralogiques

L'étude des assemblages minéralogiques en association avec les serpentines est riche d'information et peut donner nombre de contraintes quant aux températures subies par la serpentinite. La présence de talc dans les serpentinites a été grandement débattue car le talc est stable sur une gamme de température relativement importante. Ce dernier ne semble pas être un bon thermomètre mais sa formation pourrait s'expliquer notamment par l'activité siliceuse de la phase fluide (Hébert *et al.*, 1990). Ces observations ont été confirmées par des travaux expérimentaux entre des péridotites et de l'eau de mer à 300°C, montrant que la formation du talc est favorisée par de fortes activités de SiO<sub>2</sub>, MgO et H<sup>+</sup> (Janecky & Seyfried, 1986). D'autres travaux expérimentaux (Allen & Seyfried, 2003) ont démontré qu'à haute température (≥400°C), l'altération préférentielle des pyroxènes donne un fluide enrichi en Ca, SiO<sub>2</sub>, Fe et H<sup>+</sup> dissous qui favorise la formation de silicates riches en silice (talc et trémolite). Ces résultats sont en accord avec les observations naturelles

d'assemblage pyroxène-talc. Ainsi, la présence de talc semblerait indiquer de hautes températures et de fortes activités en silice.

La présence de chlorite et trémolite suggère des températures typiques du faciès schistes verts, c'est-à-dire de l'ordre de 300-400°C (Hess Deep ; [Früh-Green et al., 1996](#) ; [Mével & Stamoudi, 1996](#) ; Garret Fracture Zone ; [Bideau et al., 1991](#)). Les phases mineures peuvent aussi fournir des informations intéressantes. Sur le site de Hess Deep par exemple, la présence d'alliage FeNi (taenite) suggère des températures proches de 450°C ([Grobéty et al., 1997](#)). Une autre indication de température peut être donnée par les taux de dissolution des olivines et des pyroxènes : les olivines sont préférentiellement déstabilisées pour des températures aux alentours de 250-300°C, tandis que les pyroxènes ont une cinétique de dissolution optimale pour des températures supérieures à 400°C ([Martins & Fyfe, 1970](#) ; [Allen & Seyfried, 2003](#)). Des exemples de serpentinites provenant de Hess Deep présentent des pyroxènes totalement serpentinisés alors que l'olivine est préservée ; ces échantillons ont donc enregistré des réactions de serpentinitisation à haute température ( $\geq 400^\circ\text{C}$  ; [Stamoudi, 2002](#))

## I.2.c.) Cristallographie des serpentines



**Figure I.9 :** Couches tétraédriques (haut) et tétraédriques (bas) constitutives des phyllosilicates (d'après [Klein & Hurlbut, 1993](#)).

Les serpentines font partie de la famille des silicates, minéraux constitués de groupements tétraédriques  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  et cationiques définissant leur structure. Plus précisément les serpentines appartiennent au groupe des phyllosilicates, ou silicates en feuillets, se distinguant par une structure bidimensionnelle organisée en empilement à l'infini de feuillets. Ces derniers sont organisés autour de l'empilement de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O).

Les couches T sont constituées d'un assemblage plan de tétraèdres dont le centre est occupé par un cation, théoriquement  $\text{Si}^{4+}$ , lié à 4 atomes d'oxygène. Trois des atomes d'oxygène (oxygènes basaux) sont sur le même plan et vont être partagés avec les tétraèdres voisins suivant un assemblage hexagonal ([Fig. I.9, haut](#)). Les oxygènes restants, dits apicaux, sont orientés vers la couche octaédrique à laquelle ils appartiennent aussi, assurant ainsi la liaison.



Les couches O sont composées d'octaèdres (Fig. I.9, bas), constitués d'un cation central de nature et de charge variable selon le minéral concerné, lié à six atomes d'oxygène et groupement OH.

Le motif d'empilement des couches T et O au sein du feuillet élémentaire est un paramètre de classement des phyllosilicates. Les phyllosilicates peuvent être classés en deux familles suivant leurs motifs : le feuillet 1:1 (1T+1O) et le feuillet 2:1 (2T+1O). Les liaisons entre les couches T et O sont iono-covalentes tandis les feuillets sont liés par des liaisons hydrogènes. Un second paramètre de classement des phyllosilicates est la nature du remplissage de l'espace interfoliaire séparant chaque feuillet. Il peut être vide ou occupé par des cations, des groupements hydroxyles et/ou des molécules d'eau. Dans le cas particulier des chlorites, cet espace est occupé par une couche octaédrique. Le motif d'assemblage défini par l'empilement des séquences T, O et l'espace interfoliaire est appelé unité structurale dont la dimension z est variable d'une famille minéralogique à l'autre. Cette dimension varie de 7 Å pour les kaolinites et serpentines, 9-10 Å pour le talc et les micas, jusqu'à 14 Å pour les chlorites.

A partir de cette classification, deux sous-groupes sont possibles en fonction des propriétés de la couche octaédrique. Si tous les sites octaédriques sont occupés par des cations divalents ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , ...), il s'agit de phyllosilicates trioctaédriques. Si deux sites sur trois sont occupés par des cations trivalents ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , ...), on parle alors de phyllosilicates dioctaédriques (Table I.2).

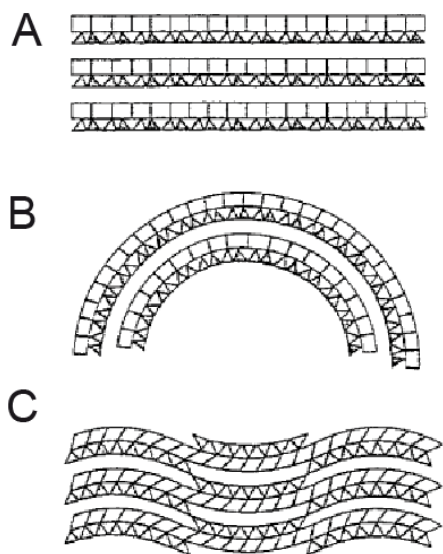
Feuillet	Niveau interfoliaire	dioctaédrique	trioctaédrique
<b>TO</b>	Vide	Kaolinite	Serpentine
	Cations + H <sub>2</sub> O	Halloysite	–
<b>TOT</b>	Vide	Pyrophyllite	Talc
	Cations anhydres	Micas	
	Cations + H <sub>2</sub> O	Montmorillonites	Vermiculites
	Couches octaédriques	Chlorites	

**Table I.2:** Résumé des paramètres de classification pour les phyllosilicates à couche tétraédrique continue (Baronnet, 1988).

La structure particulière en feuillet des phyllosilicates implique un certain nombre de spécificités. Au niveau structural, il est fréquent d'observer un décalage des feuillets (identiques entre eux) les uns par rapport aux autres : on parle alors de polytypisme. Des polytypes auront la même composition chimique mais des structures cristallines différentes selon une direction cristallographique. Ainsi, nombre de phyllosilicates présentent des propriétés physico-chimiques intéressantes liées à la propriété de leurs interfaces (capacité



d'échanges cationique, intercalation, adsorption, complexation, imperméabilité,...) et sont régulièrement utilisés dans les milieux industriels.



**Figure 1.10:** Structures cristallographiques des serpentines : A = lizardite ; B = chrysotile ; C = antigorite. Les triangles représentent les tétraèdres silicatés et les carrés symbolisent les octaèdres magnésiens (Mével *et al.*, 2003).

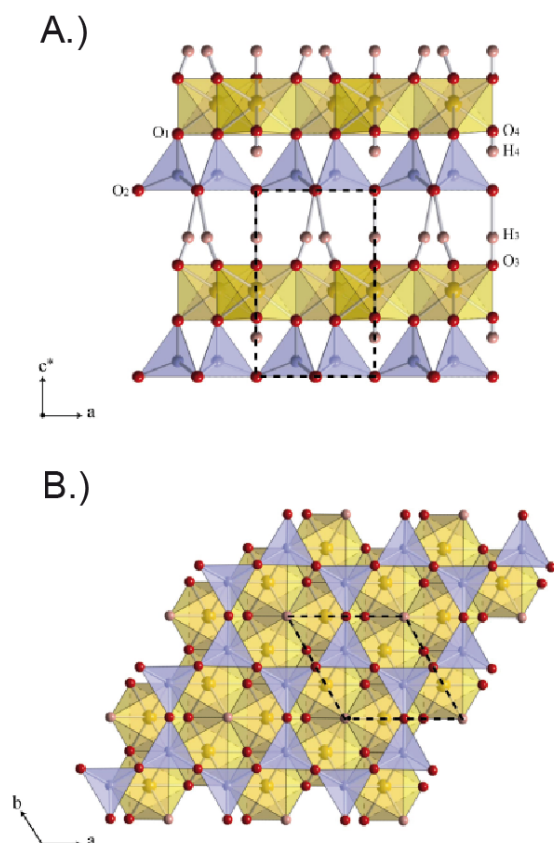
Les serpentines font partie des phyllosilicates hydratés à motif TO (type 1:1), triocatédriques. Elles ont une épaisseur de l'ordre de 7.2 Å, un espace interfoliaire vide et une composition idéale théorique  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  impliquant une couche octaédrique purement magnésienne et une couche tétraédrique silicatée. En raison de cette composition, il existe un décalage latéral de 3 à 5 % entre la couche tétraédrique et la couche octaédrique, cette dernière étant plus grande. Ce désaccord paramétrique entre les couches du feuillet doit être compensé pour assurer la stabilité de la structure (Wicks & Whittaker, 1975).

Ainsi les serpentines présentent différents processus pour compenser ce désaccord, aboutissant à la création de plusieurs types de microstructures. Quatre types structuraux majeurs sont reconnus pour la serpentine, aboutissant aux quatre variétés lizardite, chrysotile, antigorite (Fig. 1.10) et serpentine polygonale. Toutefois la composition chimique entre ces quatre variétés reste relativement similaire.

Un certain nombre de substitutions sont possibles en position octaédrique et/ou tétraédrique au sein des serpentines. Les plus communes sont la substitution de Si par Al en position tétraédrique celle de Mg par Fe et/ou Al en position octaédrique. D'autres substitutions moins importantes sont aussi observées (Ni, Cr, Ti, Mn ou Co) ; par contre, le calcium n'est théoriquement pas assimilable par les serpentines, expliquant la présence fréquente de veines de calcite dans les serpentinites.

## • Lizardite

Pour compenser le désaccord paramétrique, la lizardite propose la solution la plus simple : une légère rotation des tétraèdres, éloignant ainsi la couche tétraédrique de sa symétrie idéale hexagonale vers une symétrie ditrigonale, permettant ainsi le maintien d'une structure plane (Mellini, 1982 ; Mellini & Zanazzi, 1987).



**Figure I.11:** Structure cristalllographique de la lizardite-1T. A.) Vue selon la direction [010]. B.) Vue selon la direction [001] (d'après les positions atomiques de Mellini, 1982). Les tétraèdres sont représentés en violet et les octaèdres en jaune. Les atomes de Si sont figurés en bleu, les atomes d'O en rouge, les atomes d'H en rose et les atomes de Mg en jaune. La maille cristalllographique est soulignée par le cadre noir en pointillé.  
Reproduit d'après Auzende (2003).

La lizardite présente différents polytypes dus à des désordres d'empilement. Le cas le plus simple est celui de la lizardite-1T (Fig. I.11). Cette structure, proche de l'idéal, présente une faible rotation des tétraèdres. Les paramètres de sa maille sont les suivants :  $a = 5.3 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.2 \text{ \AA}$  et  $c = 7.2 \text{ \AA}$ . Des études ont démontré que des substitutions partielles de Si par Al (plus gros rayon ionique) ainsi que de Mg par autant d'Al pourraient favoriser la structure cristalllographique voir tendre vers une structure plate en diminuant le désaccord paramétrique entre les couches T et O (Wicks & Whittaker, 1975) et ainsi la stabiliser (Caruso & Chernosky, 1979).

Une autre hypothèse est avancée par Mellini (1982) : la substitution des cations tétraédriques et octaédriques par des cations trivalents (par exemple  $\text{Al}^{3+}$ ) pourrait modifier l'équilibre des charges, créant un excès de charges négatives sur la couche tétraédrique et positives sur la couche octaédrique. Ainsi, en raison d'une plus forte

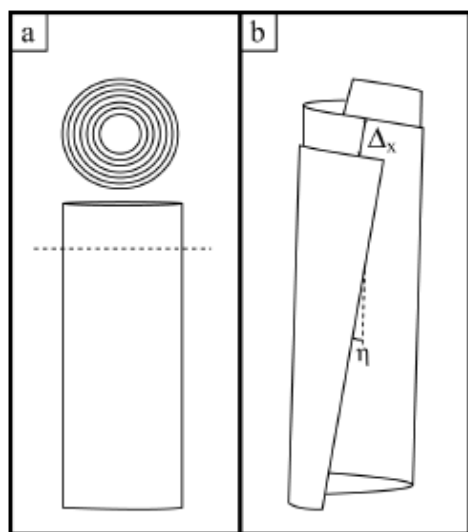
interaction électrostatique entre les couches s'opposant à l'enroulement, les couches plates seraient favorisées.

## • Chrysotile

Le chrysotile, de par sa structure cylindrique (Pauling, 1930 ; Whittaker, 1953 ; Jadodzinski & Kunze, 1954a, b), présente un aspect fibreux. Ce minéral est connu du grand public de par son utilisation en tant qu'amiante (minéraux asbestiformes), et des conséquences sanitaires qui en découlent.

Pour compenser le désaccord paramétrique, le chrysotile présente une courbure de ses feuillet jusqu'à leur enroulement total (Fig. I.12). Cet enroulement peut se faire autour de l'axe X (orthochrysotile de symétrie orthorhombique et clinochrysotile de symétrie monoclinique) ou autour de l'axe Y (parachrysotile de symétrie orthorhombique, rarement observé dans la nature ; Whittaker, 1953 ; Whittaker & Zussmann, 1956). Deux modes

d'enroulement ont été distingués chez le chrysotile : un enroulement cylindrique et un enroulement spiral (Fig. I.12).



**Figure I.12:** Schéma des deux modes d'enroulement des feuillets pour le chrysotile.  
A.) Enroulement cylindrique.  
B.) Enroulement spiral et hélicoïdal.

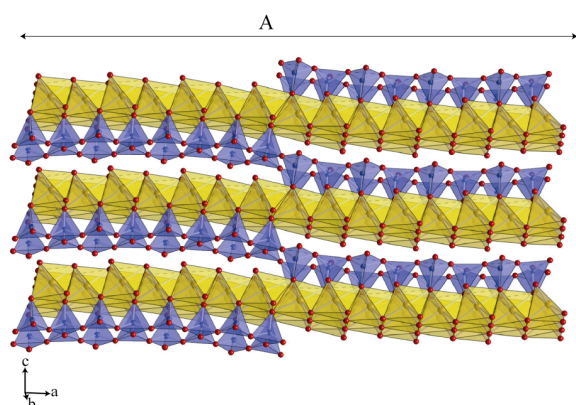
Dans le cas de l'enroulement cylindrique, la nucléation des tubes se fait vers l'intérieur ou l'extérieur. Sinon, comme c'est le cas pour les enroulements en spirale, la nucléation se fait avec une composante hélicoïdale. A noter qu'une dernière géométrie sous forme de tube conique a d'abord été observée en synthèse (Yada & Iishi, 1974 ; Devouard *et al.*, 1997 ; Grauby *et al.*, 1998), puis dans des échantillons naturels (Andreani *et al.*, 2007).

Le diamètre interne du tube est de l'ordre de 70-80 Å (Yada & Liu, 1987) ; toutefois Yada (1967, 1971) a mesuré des

tubes pouvant aller jusqu'à 650 Å. Comme nous le verrons plus en détail dans le chapitre V, les cœurs de chrysotile sont des sites privilégiés pour le stockage d'éléments et fluides (Wunder *et al.*, in press).

Une autre forme fibreuse de serpentine existe : il s'agit de la serpentine polygonale que nous détaillerons très rapidement. Cette variété présente des tubes plus courts que ceux observés pour le chrysotile, et dont le diamètre peut excéder la centaine de nanomètres. Dans le cas de la serpentine polygonale, la forme enroulée est maintenue par une polygonisation de sa structure perpendiculairement à l'axe du tube. Elle apparaît ainsi comme une variété intermédiaire entre le chrysotile et la lizardite (Middleton & Whittaker, 1976 ; Cressey & Zussman, 1964). Longtemps considérées comme une variété anecdotique dans le bestiaire des serpentines (Wicks & O'Hanley, 1988), Baronnet *et al.* (1994) proposèrent que les serpentines polygonales soient un type structural, plus évolué que les chrysotiles. En effet ces dernières sont très souvent associées au chrysotile dans les échantillons naturels, et le plus souvent à l'arrière du front hydrothermal (Mellini, 1986). Baronnet *et al.* (1996) ont démontré que pendant la croissance des tubes de chrysotile, un relargage de l'énergie élastique emmagasinée par les feuillets incurvés, une fois un diamètre critique atteint, pouvait conduire à la formation de serpentine polygonale. Ainsi, la polygonalisation permettrait de contraindre un rayon de courbure constant aux limites de secteurs. Devouard *et al.* (1997) a démontré par l'expérimentation la coexistence des deux variétés tubulaires.

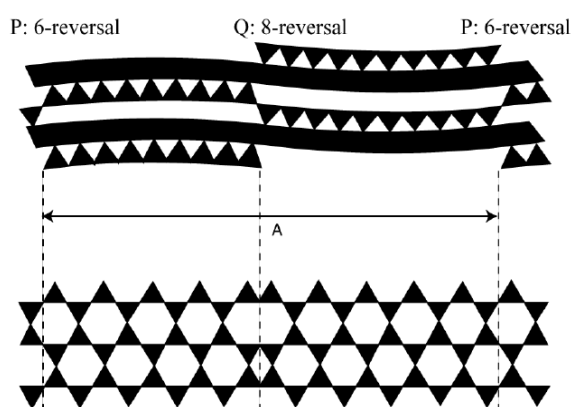
### • Antigorite



**Figure I.13:** Structure cristallographique de l'antigorite. La longueur A représente la longueur d'onde de la modulation. Reproduit d'après [Auzende \(2003\)](#).

L'antigorite est la variété structurale de haute pression et haute température. Dans ce cas, le désaccord paramétrique est compensé par une courbure des feuillets. En effet, on observe chez l'antigorite un renversement périodique de la polarité des couches tétraédriques au niveau du changement de la direction de courbure ([Fig. I.13](#) ; [Pauling, 1930](#) ; [Kunze, 1958](#)). La structure de l'antigorite est donc définie par sa longueur d'onde de modulation pouvant

s'exprimer par la longueur de la superstructure (paramètre A en Å, [Fig. I.13](#)) ou par le paramètre m ([Kunze, 1961](#)) représentant le nombre de tétraèdres contenus dans une période. De nombreuses études ont démontré que la longueur d'onde de modulation variait de  $A = 32 \text{ Å}$  à  $A = 100 \text{ Å}$ , ce qui correspond à une valeur de m variant de 13 à 40, avec une moyenne autour de  $m = 17$  (i.e.  $A \approx 43 \text{ Å}$ ) ([Zussman et al., 1957](#) ; [Chapman & Zussman, 1959](#) ; [Kunze, 1961](#) ; [Uehara & Shirozu, 1985](#) ; [Wunder et al., 2001](#)). Bien que les couches T et O soient continues le long de [001], elles présentent trois configurations différentes. Une première configuration présente des anneaux à 4 et 8 tétraèdres (notée *8-reversal*, [Fig. I.14](#)) tandis qu'une seconde figure est formée d'anneaux à 6 tétraèdres (notée *6-reversal*). Entre les deux on observe des segments plats similaires à ceux observés dans la structure de la lizardite.



**Figure I.14:** Schéma illustrant les projections selon [010] (haut) et [001] (bas) de la structure de l'antigorite (modifié d'après [Grobety, 2003](#) ; [Kunze, 1958, 1961](#) ; [Mellini et al., 1987](#)). Le polysome représenté possède un nombre de tétraèdre  $m = 19$  au sein d'une longueur d'onde A. Les anneaux à 4 et 8 tétraèdres sont notés Q et les anneaux à six tétraèdres au niveau des inversions sont notés P.

De par cette originalité, on considère que l'antigorite est une structure polysomatique constituée de ces trois modules ([Spinnler, 1985](#)), et ceci va avoir des conséquences sur la composition chimique de cette phase. En effet, si la configuration *6-reversal* présente la

même stoechiométrie que la lizardite, la *8-reversal* se caractérise par une perte d'ions Mg et des groupements hydroxyles associés. De par cette déplétion, l'antigorite ne présente pas une composition stoechiométrique identique à la composition idéale des serpentines (Wicks & Whittaker, 1975). Ainsi des antigorites présentant un m différent auront donc des compositions chimiques légèrement différentes, formant une série polysomatique entre les pôles brucite et talc. Wunder *et al.* (2001) ont démontré une dépendance de ce polysomatisme à la pression et température dans le système MSH.

### I.2.c.) Pétrographie des serpentines

Si l'étude et la reconnaissance des serpentines en microscopie classique est relativement facile de par leurs textures et propriétés optiques particulières, il est nettement plus difficile de distinguer les différentes variétés cristallographiques.

Le premier critère à prendre en compte est celui de la texture. Dans les roches ultrabasiques serpentinisées, on distingue principalement deux types de texture (O'Hanley, 1996).

(1) Les textures pseudomorphiques conservent en partie les caractéristiques texturales du protolithe (texture de type III définie par Wicks & Whittaker, 1977). Une olivine serpentinisée dans une texture pseudomorphique présentera un aspect maillé (serpentine) avec un cœur d'olivine préservé dans la plupart des cas. L'aspect visuel maillé est renforcé par les serpentines fibreuses en périphérie qui sont orientées perpendiculairement à la bordure. Viti & Mellini (1998) ont démontré que cet aspect fibreux était en réalité dû à des secteurs de lamelles de lizardite empilées (dites tabulaires) auxquelles s'ajoutent une quantité infime de chrysotile. Le cœur de la maille, quant il n'est pas constitué d'olivine relictuelle, se compose d'une association de chrysotile, lizardite et serpentine polygonale, orientée de manière totalement aléatoire. Lorsque la totalité de l'olivine est serpentinisée, et que le cœur ne présente plus de limite franche avec la périphérie, on parle alors de texture pseudomorphique en tablier. La serpentinsation des pyroxènes donne aussi des textures pseudomorphiques appelées bastites. Ces dernières sont constituées de serpentines mal cristallisées (Viti & Mellini, 1998). Le pyroxène est souvent reconnaissable par la conservation des clivages, et ce malgré la serpentinsation.

(2) Les textures non pseudomorphiques font suite à l'oblitération totale de la texture primaire. Elles se reconnaissent par l'interpénétration de lattes de serpentines. Il semblerait que l'antigorite soit la variété dominante dans ce genre de texture (O'Hanley, 1996).

La reconnaissance des textures est un premier pas dans la discrimination des assemblages de type lizardite/chrysotile de ceux de type antigorite. L'étude des cristaux de serpentine peut parfois permettre de distinguer la variété structurale. La lizardite et

l'antigorite présentent le même habitus cristallin en forme de lamelles tandis que le chrysotile et la serpentine polygonale ont un habitus fibreux. Néanmoins la lizardite colonnaire en périphérie des mailles peut prêter à confusion avec le chrysotile. La biréfringence peut être un facteur discriminant : celle des serpentines fibreuses est légèrement plus élevée que celle des variétés lamellaires, bien que restant toutes dans le premier ordre. Cependant, il peut arriver que dans certaines veines à chrysotile, les teintes de polarisation atteignent des teintes du deuxième ordre ([Andreani, 2003](#)).

Certains critères sont discriminants entre les polymorphes de serpentine (extinction roulante pour les variétés fibreuses, clivage parfait selon (001) et angles 2V entre les axes optiques différents pour lizardite et antigorite), mais pour cela les cristaux doivent être de taille importante ; ce cas de figure est rarement réalisable, les cristaux de serpentine ayant souvent des dimensions inférieures au micron. Ainsi, sachant que les différentes variétés structurales de serpentine sont souvent intimement liées au sein de la matrice serpentineuse ([Viti & Mellini, 1996](#)), et considérant qu'il est peu aisé de distinguer au microscope les variétés, la reconnaissance des phases serpentineuses est rarement réalisable en microscopie optique. Il est donc souvent nécessaire d'utiliser des méthodes plus complexes telles que la spectroscopie Raman, le MET ou la diffraction des rayons X.

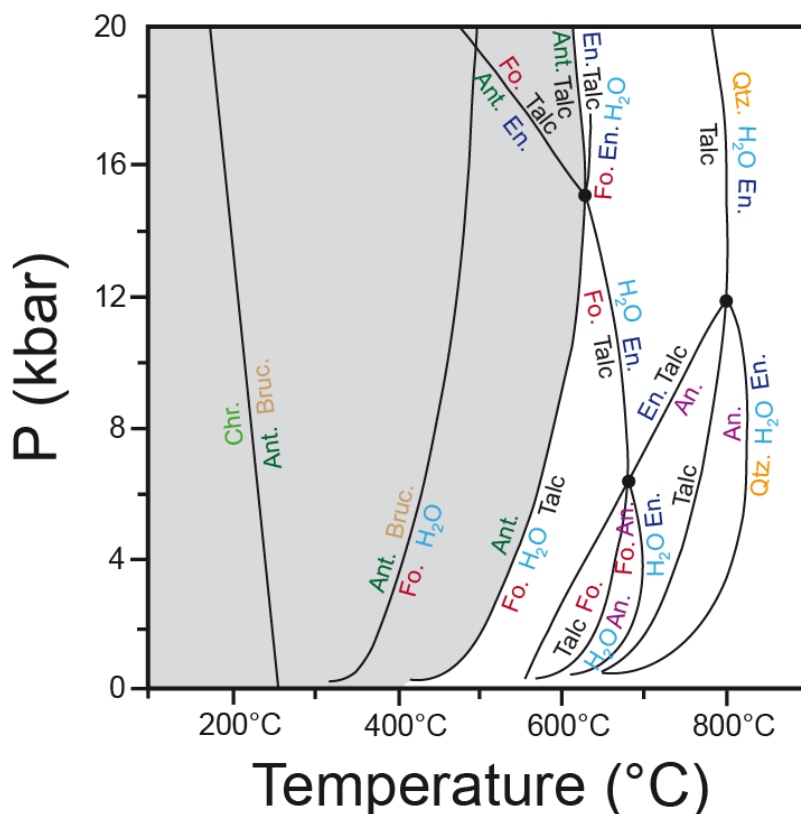
### I.2.d.) Stabilité des serpentines

Comme nous avons pu le voir dans le paragraphe précédent, les serpentines sont caractérisées par trois variétés différentes, présentant chacune des champs de stabilité spécifiques. En effet les serpentinites de bas degré en contexte océanique sont principalement constituées de lizardite associée avec du chrysotile ([Aumento, 1970](#) ; [Aumento & Loubat, 1971](#) ; [Prichard, 1979](#)). A l'inverse, les serpentinites provenant de terrains à haut grade métamorphique sont principalement constituées d'antigorite ([Scambelluri et al., 2005](#) ; [Trommsdorff et al., 1998](#) ; [Hermann et al., 2000](#) ; [Guillot et al., 2001](#) ; [Auzende et al., 2002, 2006](#) ; [Hattori & Guillot, 2007](#)). Cependant, malgré de nombreuses études expérimentales centrées sur la formation des serpentines, les champs de stabilité ne sont pas parfaitement contraints.

Les premiers travaux expérimentaux sur la stabilité des serpentines ont été réalisés par [Bowen & Tuttle \(1949\)](#) qui proposent les premières limites P-T pour le chrysotile et l'antigorite. Par la suite, [Evans et al. \(1976\)](#) ont mené une nouvelle série d'expériences, complétées par des observations de terrain et des considérations chimiques. Ces travaux ont abouti à un diagramme de phase plus complet, néanmoins les limites du champ de stabilité de la lizardite ne furent toujours pas fixées. D'autres études, notamment en utilisant des données thermodynamiques ([Berman, 1986, 1988](#)), ont permis d'établir un diagramme



de phase pour les serpentines dans le système  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (MSH). Ces études ont surtout démontré que la transition chrysotile-antigorite était fonction de la température : le chrysotile étant la variété de basse température et l'antigorite celle de haute température. De plus la pression ne semble pas avoir de rôle prépondérant dans l'apparition de ces deux variétés structurales (Fig. I.15).



**Figure I.15:** Diagramme Pression-Température dans le système  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , illustrant notamment les champs de stabilité théorique du chrysotile et de l'antigorite (Berman *et al.*, 1986).

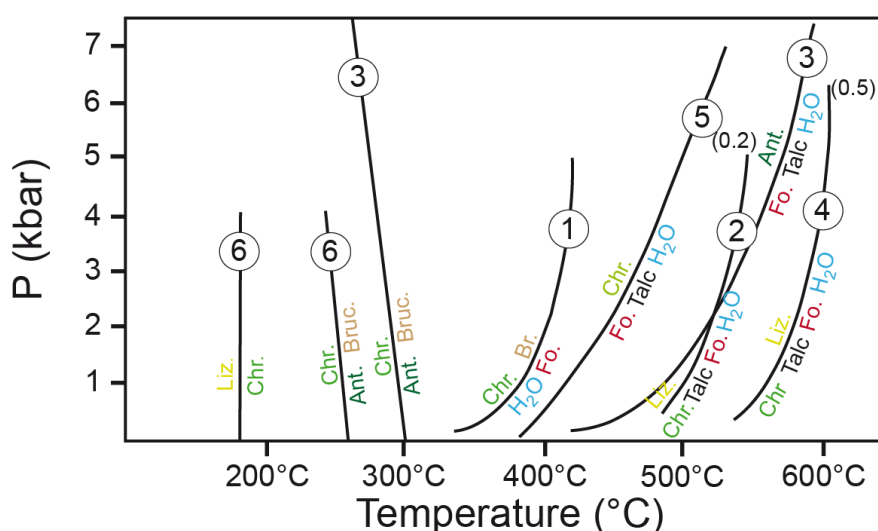
La zone grisée représente le champ de stabilité des phases serpentiniteuses.

Chr. = chrysotile  
Ant. = antigorite  
Br. = brucite  
Fo. = forstérite  
 $\text{H}_2\text{O}$  = eau  
En. = enstatite  
An. = antophyllite  
Qtz. = quartz

Ulmer & Trommsdorff (1995) ont réalisé les premiers travaux expérimentaux sur la stabilité des serpentines pour des hautes pressions. Les auteurs ont montré que l'antigorite était stable jusqu'à 70 kbars pour une température de 500°C (Figs. I.15, I.16 et I.17). Néanmoins, sur la base des données thermodynamiques de Berman (1988), Bose & Ganguly (1995) ont démontré que l'antigorite pouvait être stable jusqu'à 90 kbars pour la même température. Cette différence pourrait trouver un début d'explication dans le fait qu'Ulmer & Trommsdorff (1995) ont travaillé sur des antigorites naturelles, donc légèrement substituées en Al et Fe, tandis que Bose & Ganguly (1995) ont travaillé dans le système MSH. D'autres travaux ont démontré une stabilité à des pressions légèrement inférieure à 50 kbars à 500°C (pour des antigorites magnésiennes ; Wunder & Schreyer, 1997 ; Wunder *et al.*, 1997, 2001). Si les études expérimentales n'ont pas encore permis de contraindre les conditions maximales de pression pour lesquelles l'antigorite est stable, il en est de même pour le pic de température (Fig. I.17). Ulmer & Trommsdorff (1995) proposent un maximum de



730°C pour une pression de 21 kbars, tandis que Wunder & Schreyer (1997) limitent leur champ de stabilité à 650°C pour 15 kbars. Comme nous le verrons par la suite, les serpentinites ont une influence non négligeable sur la formation des magmas d'arc (Scambelluri *et al.*, 1995 ; Hattori & Guillot, 2003, 2007), notamment de par la déshydratation de l'antigorite. Contraindre les limites supérieures en pression du champ de stabilité de l'antigorite, et donc indirectement sa profondeur de stabilité, sera un challenge à accomplir dans le futur pour la compréhension optimale du cycle géochimique des zones de subduction.

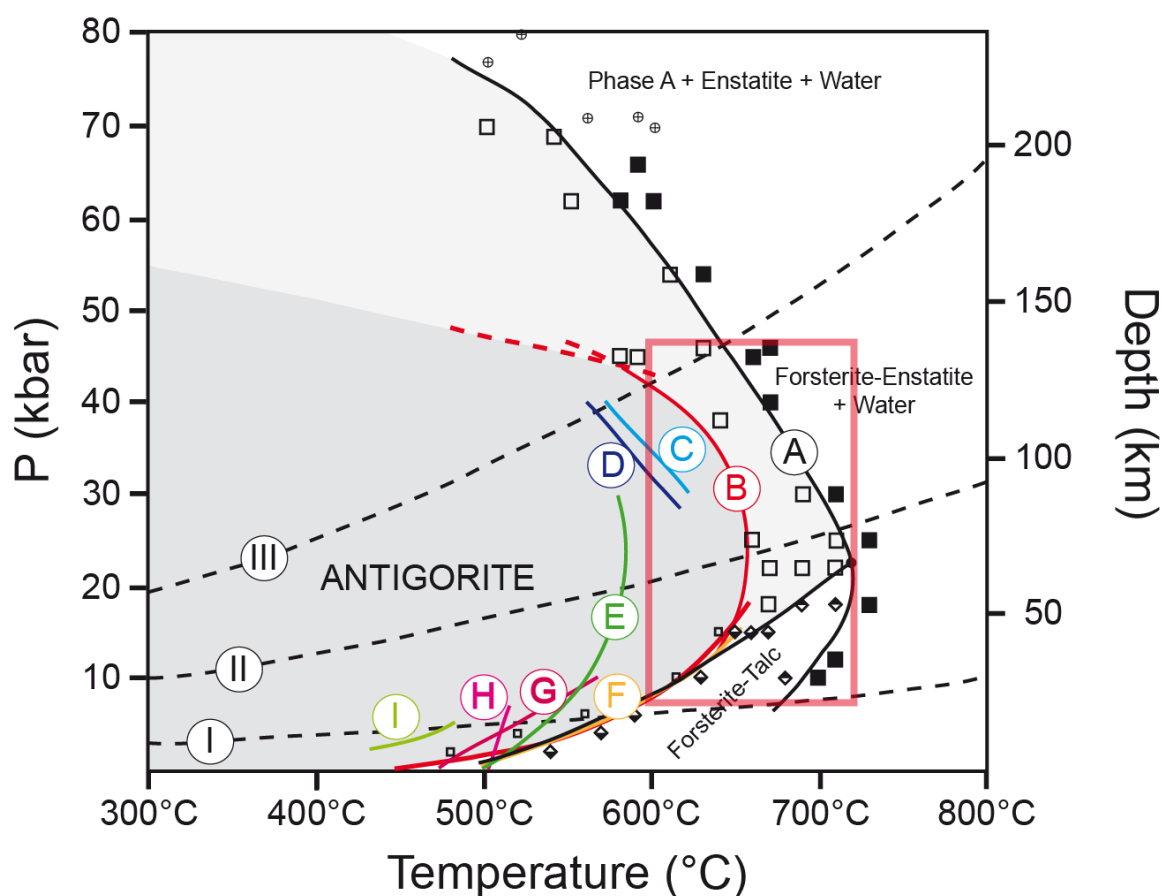


**Figure I.16:** Diagramme Pression-Température illustrant les champs de stabilité de la lizardite, du chrysotile et de l'antigorite (Caruso & Chernosky, 1979). Les chiffres entourés sur les courbes de réactions réfèrent aux travaux suivants : (1) Johannes (1968), (2) Chernosky (1973), (3) Evans *et al.* (1976), (4) Caruso & Chernosky (1979), (5) Chernosky (1973), (6) O'Hanley & Wicks (1995). Les limites du champ de la lizardite sont fonction de sa teneur en aluminium donnée en xAl par le chiffre entre parenthèse (xAl = 0.2 équivaut à  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.7$  wt.% ; xAl = 0.5 équivaut à  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 9.2$  wt.%). Liz. = lizardite ; Chr. = chrysotile ; Ant. = antigorite ; Bruc. = brucite ; Fo. = forstérite.

Malgré l'absence d'un consensus sur les valeurs des conditions P-T extrêmes, l'ensemble des études réalisées se rejoignent sur un point : une dépendance à la pression plus prononcée que dans les travaux de Berman (1986, 1988). Néanmoins, de nombreuses difficultés ont été rencontrées pour synthétiser de l'antigorite à basse pression. Les seules synthèses réussies et reproductibles ont été réalisées par Wunder *et al.* (1997, 2001), pour des pressions excédant les 5 kbars, et ce en utilisant un matériel de départ de composition stoechiométrique. Iishi & Saito (1973) ont réalisé une synthèse d'antigorite à basse pression (1.8 kbars, 500°C) mais le matériel de départ n'était pas en proportion stoechiométrique et les résultats obtenus ne furent jamais reproduits.

Un autre point est encore controversé de nos jours : il s'agit de la stabilité relative de la lizardite et du chrysotile. Bien que ces deux variétés soient des polymorphes et que leur apparition simultanée ne soit théoriquement pas possible, l'absence de données

thermodynamiques pour la lizardite et le manque de travaux expérimentaux sur l'apparition de ces deux phases ne permettent pas de conclure. Ainsi [O'Hanley & Wicks \(1995\)](#) ont défini les champs de stabilité des trois polymorphes en se basant principalement sur des observations d'échantillons naturels et sur les travaux réalisés par [Caruso & Chernosky \(1979\)](#). Le chrysotile apparaîtrait au détriment de la lizardite pour des températures voisines de 180°C, et ce sans dépendance à la pression. Néanmoins, [Grauby et al. \(1998\)](#) par des synthèses hydrothermales à partir de gel (700 bars, 300°C, de 2 h à 180 jours) ont obtenu la suite minéralogique suivante : chrysotile → serpentine polygonale → lizardite. La cinétique semblerait jouer un rôle non négligeable dans la réaction chrysotile-lizardite.



**Figure I.17:** Diagramme Pression-Température illustrant les limites du champ de stabilité de l'antigorite définies par des travaux expérimentaux. La courbe noire (A) et le champ gris clair associé sont définis par les travaux d'[Ulmer & Trommsdorff \(1995\)](#) et montrent la réaction de déstabilisation de l'antigorite en forstérite+talc. Les courbes de réaction se rencontrent en un point invariant (2.1 GPa, 730°C). Les symboles utilisés sont :  $\blacksquare$  = antigorite ;  $\blacklozenge$  = forstérite + talc ;  $\blacksquare$  = forstérite + enstatite ;  $\blacklozenge$  = forstérite + talc (7) ;  $\oplus$  = phase A + enstatite = 10 Å. La courbe rouge (B) et le champ gris foncé associés font suite aux travaux de [Wunder & Schreyer \(1997\)](#) et représentent le champ de stabilité de l'antigorite dans le système MSH. Les courbes notées (I), (II) et (III) correspondent aux trajets PT théoriques pour une croûte océanique subduite et ce pour différents âges ([Peacock, 1990](#)). Les courbes et droites en couleur (notées (C) à (I)) montrent les résultats d'études antérieures concernant la limite thermique supérieure de stabilité pour l'antigorite : (C) [Khodyrev & Agoshkov \(1986\)](#) ; (D) [Yamamoto & Akimoto \(1977\)](#) ; (E) [Kitahara et al. \(1966\)](#) ; (F) [Johannes \(1975\)](#) ; [Evans et al. \(1976\)](#) ; (G) [Yoder \(1966\)](#) ; (H) [Bowen & Tuttle \(1949\)](#) ; (I) [Scarfe & Wyllie \(1967\)](#). Le carré rouge représente le champ PT théorique de déstabilisation de l'antigorite en contexte de subduction.

Un autre facteur est à prendre en compte dans la stabilité des serpentines : celui de la composition chimique. Pour exemple, la stabilité thermique de la lizardite est corrélable avec son taux de substitution (Fig. I.16 ; Mellini, 1982 ; Caruso & Chernosky, 1979). Comme indiqué sur la figure I.16, la stabilité de la lizardite peut dépasser celle de l'antigorite pour un taux d'aluminium dépassant la valeur  $X = 0.2$ , et ce à basse pression. Pour un taux de substitution dépassant 0.5 ( $\text{Mg}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ), la stabilité de la lizardite est supérieure à celle de l'antigorite, ceci jusqu'à environ 8 kbars. Récemment, Bromiley & Pawley (2003) ont démontré que l'aluminium augmentait le champ de stabilité en température et pression de l'antigorite. Le champ proposé par ces derniers est intermédiaire entre celui d'Ulmer & Trommsdorff (1995) et celui de Wunder *et al.* (2001). Bien entendu, d'autres éléments peuvent jouer un rôle sur la stabilité des serpentines.

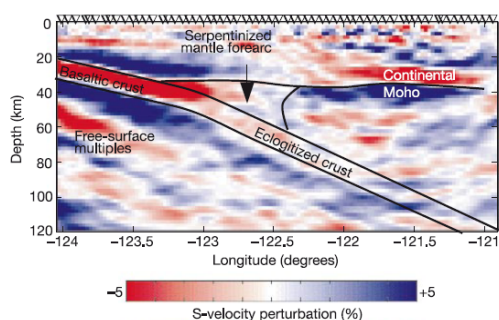
Pour conclure, il est aujourd'hui admis que l'antigorite est le polymorphe de serpentine stable à haute température (400-700°C), et ce sur une gamme de pression relativement importante. Néanmoins, la limite supérieure de pression est encore sujette à controverse. Concernant les polymorphes de basse température, la transition chrysotile/lizardite est encore loin d'être contrainte, et de nombreux facteurs autres que la pression et la température sont susceptibles de jouer un rôle sur leur stabilité relative.

### I.3.) Les serpentinites en contexte de subduction

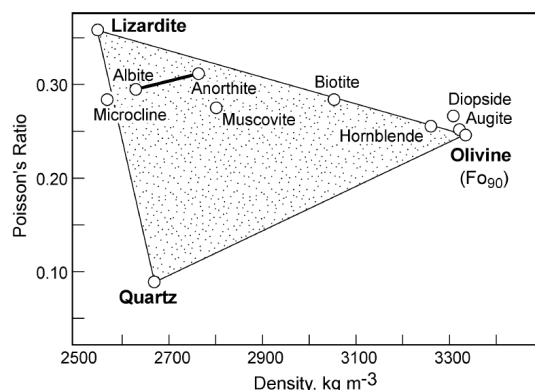
#### I.3.a.) Évidences géophysiques de la présence et du rôle des serpentinites en contexte de subduction

Depuis une dizaine d'années, nombres d'études géophysiques (sismique, électrique, magnétique) confirment la présence de péridotites hydratées, ou serpentinites, le long du plan sus-jacent à la plaque subduite, et ce dans de nombreux contextes de subduction (e.g. Furukawa, 1993 ; Maekawa *et al.*, 1993 ; Kamiya & Kobayashi, 2000 ; Bostock *et al.*, 2002 ; Seno & Yamasaki, 2003 ; Brocher *et al.*, 2003 ; Blakely *et al.*, 2005 ; Soyer & Unworth, 2006).

A notre connaissance, la première hypothèse concernant une "phase" riche en eau au sein du coin mantellique le long de la zone de Benioff a été élaborée par Wilson (1954). Par la suite, des études sismiques ont démontré que la portion de coin mantellique surplombant la plaque descendante montrait des propriétés sismiques anormales à faibles profondeurs. Notamment les vitesses des ondes sismiques  $V_p$  et  $V_s$  sont fortement atténuées et plus faibles que prévues (Molnar & Oliver, 1969 ; Barazangi & Isacks, 1971). Ces observations furent le point de départ de nombreuses publications sur l'importance de l'eau libérée lors de la déshydratation de la croûte océanique subduite (Oxburgh & Turcotte, 1968 ; Ringwood, 1969 ; Wyllie, 1971). L'imagerie tomographique des ondes  $V_p$  et  $V_s$  a permis l'obtention d'"images" de cette zone hydratée. Un exemple est donné par Bostock *et al.* (2002) durant l'étude des ondes S au niveau de la zone de subduction des Cascades (Fig. I.18). Ces derniers interprètent une région de faible vitesse dans le coin mantellique comme reflétant une serpentinitisation pervasive. D'autres observations du même genre ont été faites sur diverses zones de subduction (Peacock & Hyndman, 1999 ; Kamiya &



**Figure I.18:** Image des perturbations des vitesses des ondes S au travers de la zone de subduction des Cascades (Bostock *et al.*, 2002) indiquant la serpentinitisation d'une partie du coin mantellique.



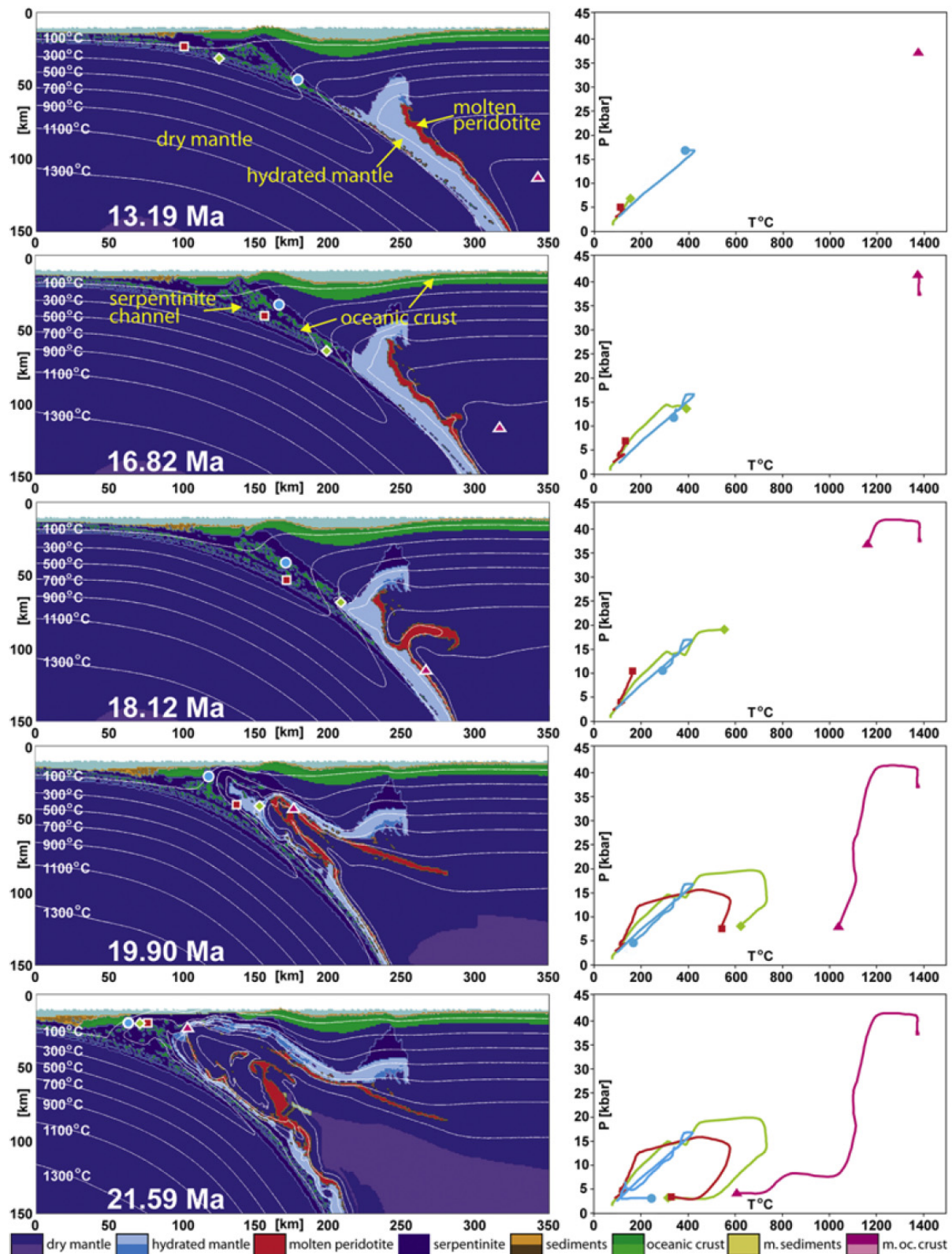
**Figure I.19:** Diagramme des rapports de Poisson en fonction de la densité ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) pour différents minéraux communs (Christensen, 2004).

Kobayashi, 2000).

Ces zones à faible vitesse présentent des coefficients de Poisson élevés (Graeber & Asch, 1999 ; Omori *et al.*, 2002) compatibles avec la présence de minéraux serpentiniteux (Christensen, 2004 ; Fig. I.19). Alors que certains auteurs émettent l'hypothèse que l'antigorite est la variété serpentiniteuse stable dans les conditions P-T du coin mantellique (Bostock *et al.*, 2002 ; Omori *et al.*, 2002), l'interprétation des teneurs en serpentine est basée sur les propriétés élastiques d'un assemblage à olivine-chrysotile-lizardite et non à olivine-antigorite ; ce dernier présentant des vitesses  $V_p$  et  $V_s$  plus élevées et un rapport  $V_p/V_s$  plus faible (Christensen, 2004). Les vitesses des ondes compressives observées dans la partie du coin mantellique où l'antigorite est supposée être stable varient entre 6.7 et 7.6 km.s<sup>-1</sup> (Kamiya & Kobayashi, 2000 ; Seno *et al.*, 2001 ; Brocher *et al.*, 2003). Par report de ces vitesses dans un diagramme vitesse vs. pourcentage de serpentinisation pour un assemblage olivine-antigorite, on obtient un volume de serpentinisation compris entre 20 et 86%. Les rapports de vitesse  $V_p/V_s$  correspondants se situent entre 1.72 et 1.84, soit un coefficient de Poisson compris entre 0.25 et 0.29. Toutefois, les valeurs de coefficient de Poisson habituellement observées en contexte d'arrière arc sont plus élevées (0.30, Omori *et al.*, 2002 ; 0.34, Kamiya & Kobayashi, 2000) et incompatibles avec de l'antigorite pure (Christensen, 2004). La présence de chlorite (rapport de Poisson plus élevé), associée à l'antigorite, a été évoquée afin d'expliquer les variations de vitesse observées (Christensen, 2004). Par définition les chlorites sont stables sous des conditions schistes verts à amphibolite donc compatibles avec les conditions attendues (Trommsdorff & Evans, 1972) et peuvent coexister avec l'antigorite (O'Hanley, 1996). Un autre facteur permettrait d'expliquer les différences observées : la teneur en fluide aqueux dans les pores qui est susceptible de jouer sur les propriétés physiques des roches (Hubbert & Rubey, 1959 ; Raleigh, 1971 ; Todd & Simmons, 1972). Il apparaît comme très probable que la réunion de ces différents facteurs (minéralogie à antigorite et chlorite, teneur en eau interstitielle dans les pores plus ou moins importante) soit à même d'expliquer les anomalies des propriétés sismiques observées dans le manteau d'arrière-arc (Christensen, 2004).

S'il ne fait aucun doute quant à la présence de serpentinites le long du plan de Benioff, leurs rôles sur la dynamique de la zone de subduction, notamment sur les processus d'exhumation, ont été mis en évidence récemment. Trois styles d'exhumation en contexte de subduction ont été reconnus à la surface de la Terre : le type prisme d'accrétion, le type continental et le type chenal de serpentinite (c.f. review dans Guillot *et al.*, 2009). Nous nous intéresserons uniquement au type pour lequel les serpentinites sont le moteur de l'exhumation. De par ses propriétés physiques (faible densité [2600kg.m<sup>-3</sup>], faible viscosité [4.10<sup>19</sup> Pas], rapport de Poisson élevé [0.29], et faible module de cisaillement ; Moore & (.../...)





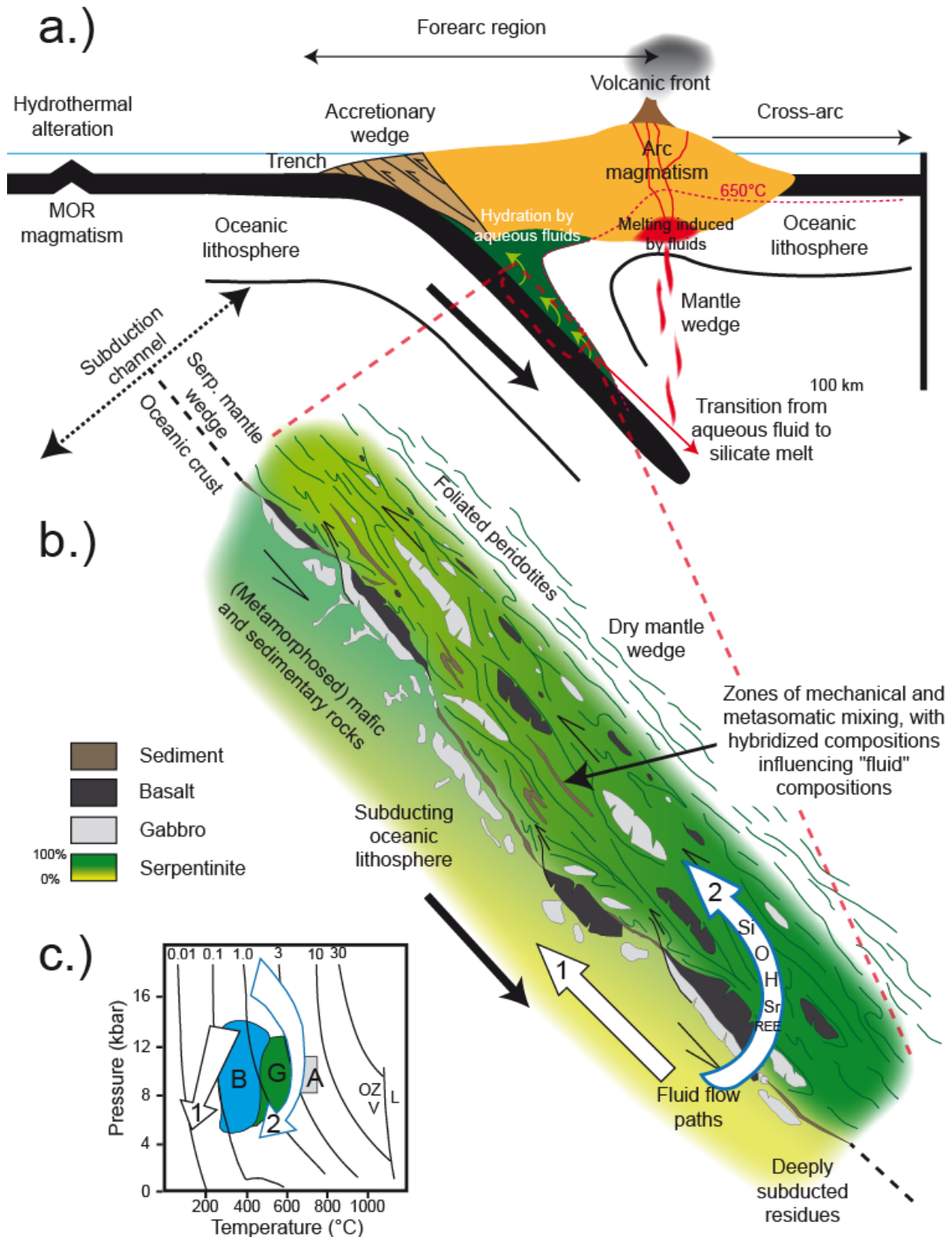
**Figure I.20:** Modèle numérique 2D de l'évolution de la subduction d'une lithosphère océanique issue d'une ride lente (Gorczyk *et al.*, 2007). Les symboles colorés réfèrent aux diagrammes trajets P-T-t (droite) de différentes lithologies subduites puis exhumées. La lettre "m" dans la légende signale les lithologies partiellement fondues. Ce modèle reproduit l'évolution du complexe HP de Rio San Juan dans la zone de mélange à serpentinites localisée dans le nord de l'île de la République Dominicaine. Ce modèle prédit l'existence d'un chenal à serpentinites pour expliquer l'exhumation des roches de haute pression.

Lockner, 2007 ; Reynard *et al.*, 2007 ; Hilairet *et al.*, 2007) et son champ de stabilité compatible avec des profondeurs de 150-170 km (Ulmer & Trommsdorff, 1995 ; Wunder *et al.*, 1997), la serpentinite permet la "lubrification" du plan de subduction (Guillot *et al.*, 2000, 2001 ; Herman *et al.*, 2000). Les observations de terrain dans les paléo-zones de subduction ont clairement démontré la coexistence de roches métamorphiques HP-BT, interprétées comme des fragments de lithosphère océanique, avec des serpentinites. Ces associations correspondent à un mélange tectonique assez profond au vu des différentes conditions P-T enregistrées par des blocs éclogitiques souvent présents dans ce genre de mélange (Blake *et al.*, 1995 ; Schwartz *et al.*, 2000, 2001). Les serpentinites sont souvent fortement déformées présentant des figures de cisaillement, de sorte qu'il est difficile de reconstruire la géométrie initiale. Des blocs de metabasites, métagabbros et métasédiments de taille métrique à plurimétrique, provenant de la plaque subduite, sont souvent associés (Guillot *et al.*, 2009).

Concernant l'origine des serpentinites, plusieurs hypothèses sont possibles. Il peut s'agir des serpentinites issues de la plaque subduite et formées par l'activité hydrothermale à la ride (Java : Kadarusman *et al.*, 2007 ; Iran : Fotoohi Rada *et al.*, 2005 ; Agard *et al.*, 2006 ; Alpes : Blake *et al.*, 1995 ; Schwartz *et al.*, 2000 ; Reinecke, 1991 ; Li *et al.*, 2004 ; Hermann *et al.*, 2000), de serpentinites provenant de la partie hydratée du coin mantellique (Turquie : Altherr *et al.*, 2004 ; Australie : Aitchinson *et al.*, 1994 ; Och *et al.*, 2003 ; Mariannes : Maekawa *et al.*, 1993 ; Savov *et al.*, 2005a, b, 2007 ; Izu-Bonin : Ueda *et al.*, 2004), ou bien des deux à la fois à la faveur de mélange tectonique (Hispaniola ; Hattori & Guillot, 2007 ; Saumur *et al.*, 2010).

Les fluides relâchés depuis la plaque subduite durant le métamorphisme prograde facilitent la lubrification et les glissements le long du plan de subduction. Il en résulte aussi la formation de minéraux métamorphiques de basse température, telles que la lawsonite ou la phengite (Stöckert & Renner, 1998), qui localisent la déformation. Ces minéraux de faible résistance facilitent la formation de grandes zones de cisaillement qui vont localiser la déformation et permettre l'individualisation des futurs blocs exhumés depuis la plaque subduite. Comme décrit par certains auteurs (Blake *et al.*, 1995 ; Schwartz *et al.*, 2001 ; Guillot *et al.*, 2001, 2009 ; Gerya *et al.*, 2002 ; Frederico *et al.*, 2007), ce principe est d'autant plus efficace avec des minéraux serpentineux dans le contexte d'un chenal de subduction à serpentinites (Fig. I.20, I.21). En effet, dans ce contexte particulier, l'exhumation des roches est grandement facilitée par la faible densité des serpentinites ainsi que par leur faible viscosité. Il en résulte des mouvements ascendants dynamiques (Schwartz *et al.*, 2001 ; Gerya *et al.*, 2002 ; Hilairet *et al.*, 2007 ; Guillot *et al.*, 2009) du même genre que les diapirs de serpentinites mis en place au niveau de l'arrière arc des Mariannes (Fryer *et al.*, 1999).





**Figure I.21:** a.) Coupe schématique d'une zone de subduction. Noter la relation entre le prisme d'accrétion et le chenal de subduction à serpentinites. La limite du coin mantellique serpentinitisé est marquée par l'isotherme 650°C.

b.) Coupe détaillée du chenal de subduction à serpentinites (60 km de long depuis 40 jusqu'à 100 km de profondeur). Le chenal est à l'intersection entre la croûte océanique subduite et en cours de déshydratation et le coin mantellique anhydre. Il est constitué d'un mélange tectonique de serpentinites provenant à la fois de la lithosphère océanique descendante (ride lente) et du coin man-  
(.../...)

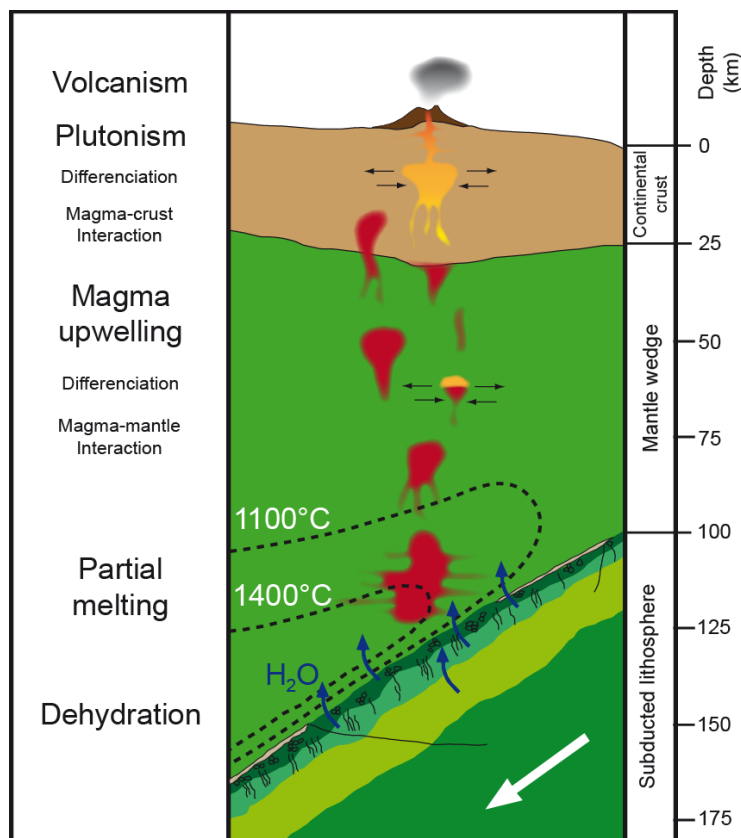
-tellique hydraté, et contient des blocs “exotiques” de metabasaltes, métagabbros et métasédiments provenant de la croûte océanique (Hattori & Guillot, 2007). En raison de la faible densité et viscosité des serpentinites, ainsi que de la forme triangulaire du coin mantellique serpentinisé, le matériel descendant est progressivement remonté (Guillot *et al.*, 2009).

c.) Diagramme P-T des flux aqueux représenté en b.) (Bebout & Barton, 1989). La solubilité du quartz dans l'eau est montrée par les isocontours (en % ; Walther & Helgeson, 1977). Les champs de stabilité des schistes bleus (B), schistes verts (V) et amphibolites (A) sont aussi montrés (Sorensen, 1986 ; Bebout & Barton, 1989).

(modifié d'après Guillot *et al.*, 2009 et Bebout & Barton, 1989).

## I.3.b.) Évidences géochimiques du rôle des serpentinites en contexte de subduction

Si l'origine et les modalités de mise en place du magmatisme d'arc lié à la subduction commencent à être relativement bien contraintes (Wilson, 1989 ; MacDonald *et al.*, 2000 ; Eiler, 2004), il reste néanmoins encore de nombreuses zones d'ombre, notamment sur les composants à la source de ces magmas. En effet, les laves d'arrière arc se caractérisent par une grande variabilité pétrologique et géochimique aboutissant à différentes séries magmatiques. On peut ainsi distinguer la série des tholéiites d'arc, la série calco-alcaline et la série shoshonitique. La série calco-alcaline, qui représente la grande majorité des laves et est la plus typique de ce contexte, présente des teneurs élevées en alcalins ( $4 < \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 8$  wt.%) ainsi qu'en eau ( $\leq 8$  wt.%).



**Figure I.22:** Schéma illustrant la mise en place du magmatisme d'arc d'après Wilson (1989). Durant sa subduction, la plaque océanique plongeante va subir un métamorphisme progressif qui va tendre à libérer les fluides dans le coin mantellique. Ces derniers vont conduire à la fusion partielle des péridotites. Quand le taux de fusion est suffisamment important, les magmas s'extraient et remontent au sein du manteau puis de la croûte et vont former le front volcanique. Cette remontée est accompagnée d'une différenciation magmatique, d'interactions avec l'encaissant mantellique ou crustale et de mélanges avec d'autres magmas plus ou moins différenciés. Modifié d'après Perrillat (2005).

Le modèle pétrogénétique accepté aujourd'hui pour rendre compte du magmatisme d'arc laisse une part prépondérante à la plaque subduite, et plus particulièrement à sa déshydratation. En effet il est admis que la plaque descendante ne peut fondre en raison de sa température trop faible, exception faite des sédiments la recouvrant (Davies & Stevenson, 1992). Ainsi, le rôle de la déshydratation est primordial, permettant la libération et la percolation de fluides aqueux au sein du coin mantellique ce qui va abaisser la température du solidus (Green, 1973) et engendrer une fusion partielle à l'origine de magmas basiques relativement hydratés (O'Hara, 1965 ; Tatsumi *et al.*, 1983 ; Myers *et al.*, 1985 ; Tera *et al.*, 1986 ; Stolper & Newman, 1992 ; von Huene & Scholl, 1993 ; Kelemen *et al.*, 1993 ; Kelemen, 1995 ; Yogodzinski *et al.*, 1995 ; Kamenetsky *et al.*, 1997 ; Yogodzinski & Kelemen, 1998 ; Abe *et al.*, 1998 ; Eiler *et al.*, 2000 ; Grove *et al.*, 2001, 2003 ; Ozawa, 2001 ; Kelemen *et al.*, 2003b ; Fig. I.22).

Concernant la géochimie des magmas d'arc, ces derniers sont enrichis en volatils ce qui leur confèrent un caractère explosif (Gill, 1981). Ils sont caractérisés par de forts enrichissements en éléments à forts rayons ioniques (éléments du groupe des "LILE", *i.e. large ion lithophile elements*) tels que K, Cs, Rb, Ba et Sr, par comparaison aux autres éléments d'incompatibilité équivalente. Les terres rares légères (LREE), ainsi que U et Th, sont aussi souvent enrichis. Une autre caractéristique des laves d'arc est leur déficit marqué en Nb et Ta (éléments à fortes valences et faibles rayons ioniques faisant partie des "HFSE", *i.e. high field strength elements*). Excepté Nb et Ta, cette signature enrichie est expliquée par une décharge de ces éléments incompatibles dans le coin mantellique depuis la plaque plongeante, et est communément appelée la "composante subduction" (e.g. Pearce, 1982 ; McCulloch & Gamble, 1991 ; Hawkesworth *et al.*, 1991a, b ; Hawkesworth *et al.*, 1993a, b ; Pearce & Peate, 1995 ; Keppler, 1996). Ces observations confirment le modèle proposé impliquant la fusion partielle du coin mantellique suite à son hydratation.

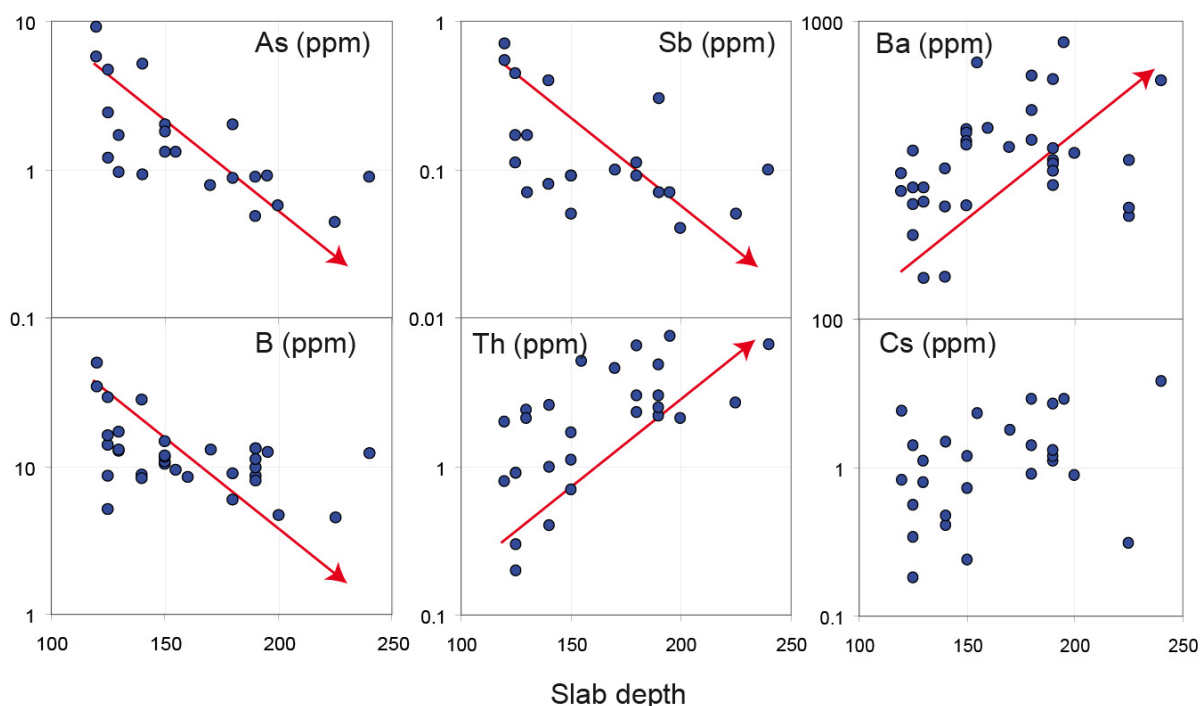
L'utilisation d'outils géochimiques divers (éléments majeurs et traces, isotopes) a permis de qualifier et quantifier les principaux composants géochimiques permettant d'expliquer les compositions et variabilités observées au sein des magmas d'arc (e.g. Kay, 1980 ; Ellam & Hawkesworth, 1988 ; Plank & Langmuir, 1993, 1998 ; Turner *et al.*, 1996 ; Elliott *et al.*, 1997 ; Hawkesworth *et al.*, 1997 ; Peate *et al.*, 1997 ; Class *et al.*, 2000 ; Münker, 2000 ; Elliott, 2003 ; Turner *et al.*, 2003). Il a été ainsi clairement identifié trois types de réservoirs : (1) le coin mantellique appauvri en éléments incompatibles, parfois réfractaires, suite à la formation de MORB ou de magmas d'arrière-arc, (2) une "composante de subduction" de type *slab fluid* issue de la déshydratation de la croûte océanique lors du métamorphisme prograde, et (3) une "composante de subduction" de type *slab melt* dérivant

de la fusion de la croûte océanique (basalte) et/ou des sédiments associés à plus forte profondeur.

Depuis quelques dizaines d'années, il est reconnu que les sédiments reposant à la surface de la croûte océanique ont une influence non négligeable sur la composition des magmas d'arc. Les sédiments présentent une composition globale proche de celle de la croûte continentale. Ainsi les zones de subduction sont un lieu d'interaction privilégié entre différents réservoirs chimiques, à savoir les croûtes continentale et océanique, le manteau et l'hydrosphère (von Huene & Scholl, 1991 ; Rea & Ruff, 1996 ; Plank & Langmuir, 1998). L'utilisation de traceurs isotopiques (Sr, Nd, Pb, Hf, Be, Li) a démontré l'impact de la couverture sédimentaire sur les magmas d'arc, en particulier sur leurs signatures isotopiques (White & Dupré, 1986 ; Sigmarsson *et al.*, 1990 ; Elliott *et al.*, 1997 ; Shimoda *et al.*, 1998 ; Hauff *et al.*, 2003 ; Marini *et al.*, 2005 ; Carpentier *et al.*, 2008). Certains auteurs (Plank & Langmuir, 1998 ; Plank, 2005) ont démontré que les sédiments, de par leur forte concentration en éléments traces comparée au manteau, pouvaient aussi contribuer au bilan géochimique des laves d'arc. De plus, l'hétérogénéité chimique des piles sédimentaires qui rentrent en subduction serait à même d'expliquer les variations géochimiques observables entre des laves provenant de portions d'arc géographiquement éloignées (Plank *et al.*, 2007).

Depuis une dizaine d'années, les développements de la géochimie analytique ont permis l'acquisition de données avec une résolution spatiale de plus en plus importante. En parallèle, les progrès récents dans l'utilisation de nouveaux marqueurs géochimiques, que ce soit des éléments traces (As, Sb, B, Li, Be, Cl) ou des systèmes isotopiques (B, Li, Be) ont permis d'affiner nos connaissances sur le système subduction (c.f. paragraphe I.3.c). Pour exemple, les travaux de Ryan *et al.* (1995) sur une suite de laves provenant d'un transect perpendiculaire au système d'arc des îles Kuriles ont permis de mettre en évidence le comportement singulier de ces éléments mobiles lors du magmatisme d'arc (Fig. I.23). Il apparaît que les laves situées au niveau du front volcanique (soit à une centaine de kilomètres de la fosse de subduction ; Figs. I.8, I.21) présentent de très forts enrichissements en As, Sb et B ; ces teneurs diminuant au fur et à mesure de l'éloignement depuis le front volcanique (Fig. I.23). Cs et Rb ne montrent pas de variations particulières, tandis que K, Ba et Th s'enrichissent dans les laves en s'éloignant du front volcanique (Ryan *et al.*, 1995). Selon les conclusions de ces auteurs, la signature sédimentaire dans ces laves d'arc peut expliquer les enrichissements en K, Ba, Sr et La, mais ne permet pas de rendre compte des forts enrichissements en B, sachant que cet élément (comme le Cs) fortement mobile est normalement remobilisé des sédiments subduits lors du métamorphisme prograde de bas

degré, *i.e.* bien avant d'être au niveau du front volcanique en terme de profondeur (Moran *et al.*, 1992 ; Leeman *et al.*, 1992 ; Bebout *et al.*, 1993).



**Figure I.23:** Variations géochimiques en certains éléments mobiles (As, Sb, Ba, B, Th, Cs, valeurs en ppm) dans des laves échantillonnées le long d'une coupe à travers l'arc des îles Kuriles (Valeurs provenant de Ryan *et al.*, 1995). La profondeur du plan de Benioff-Wadati associé a été déterminée d'après les travaux de Isacks & Barazangi (1977) et Gill (1981) ; valeurs estimées à  $\pm 10$  km.

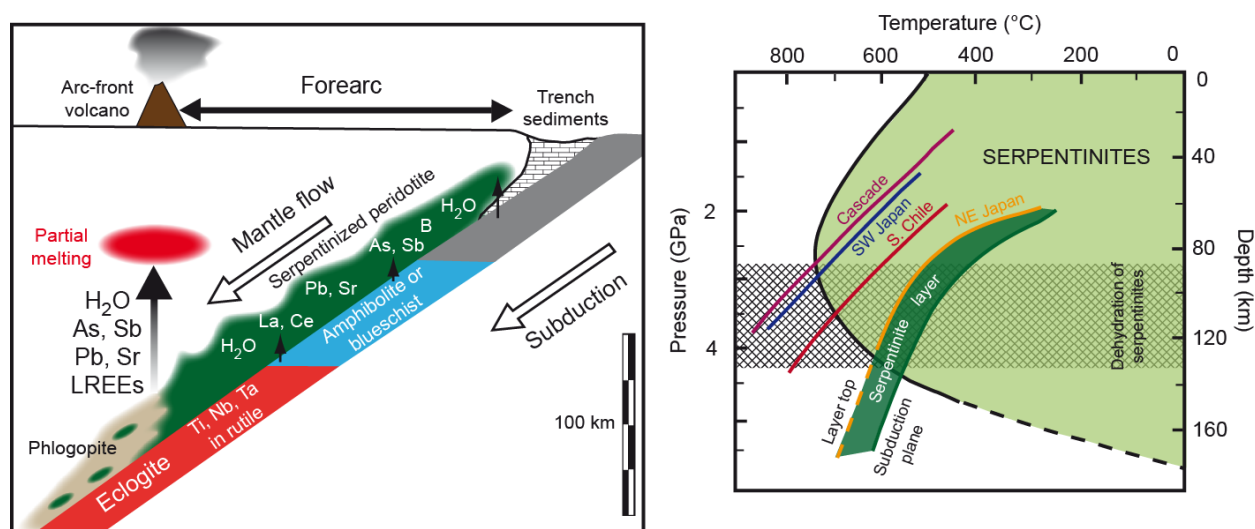
Le problème posé par ces observations est de comprendre quelle(s) phase(s) pourrait être susceptible de transporter des éléments mobiles, normalement rapidement remobilisés du panneau plongeant lors du métamorphisme, à des profondeurs correspondant à la position du front volcanique en surface (soit une profondeur comprise entre 80 et 150 km ; Fig. I.24). Depuis les travaux de Tatsumi (1989), il est reconnu que certaines phases peuvent transporter des éléments issus du panneau plongeant à forte profondeur ; ces phases peuvent être l'antigorite, la lawsonite, l'amphibole, le phlogopite et la "phase A" (Tatsumi *et al.*, 1986 ; Domanik *et al.*, 1993 ; Fumagalli *et al.*, 2001, 2007). Concernant l'arc des Kuriles, Ryan *et al.* (1995) proposent que les enrichissements observés reflètent la coexistence de flux distincts, à savoir un fluide aqueux et un liquide résultant de la fusion de sédiments. Les mêmes conclusions ont été avancées suite à l'étude de veines et de pegmatites dans des roches métamorphiques de haut grade dérivant d'une croûte océanique subduite (Catalina schist ; Bebout & Barton, 1989 ; Bebout, 1991).

Partant du constat de la nécessité d'une phase ou lithologie porteuse d'eau, stable jusqu'à des profondeurs supérieures à 100km, et porteuses d'éléments mobiles, certains auteurs proposent une alternative séduisante avec un nouveau réservoir géochimique au sein des zones de subduction. Ainsi les serpentinites (serpentinites abyssales subduites ou



celles faisant suite à l'hydratation du coin mantellique) seraient des candidates idéales (Scambelluri *et al.*, 2001a, 2004b ; Hattori & Guillot, 2003).

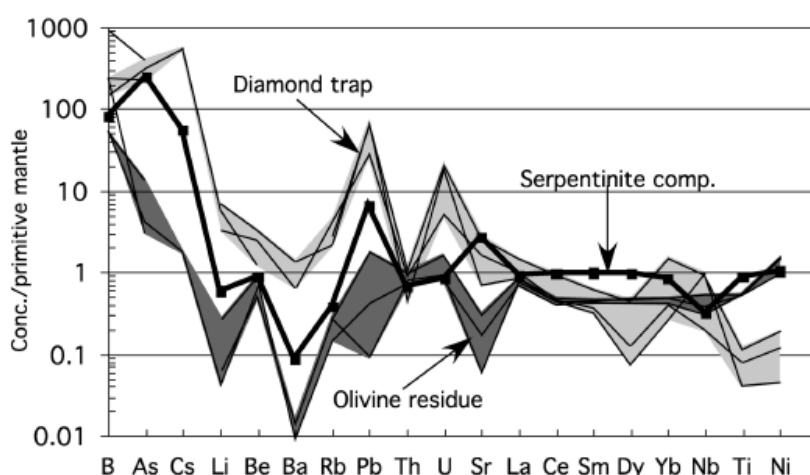
Le premier critère, comme on vient de le voir un peu plus haut, est d'ordre géographique. Comme le démontre Hattori & Guillot (2003), la région d'arrière arc s'étend sur près de 100 km, ce qui fait coïncider la position du front volcanique avec une profondeur du panneau plongeant située entre 80 et 140 km (suivant l'angle de plongement et l'âge de la croûte subduite ; Fig. I.24). Si certains auteurs relient la position du front volcanique à un relâchement important d'eau en profondeur lors du passage dans le faciès éclogite (Tatsumi, 1986 ; Peacock, 1993 ; Peacock & Wang, 1999), Hattori & Guillot (2003) s'interrogent sur le devenir de l'eau relâchée de manière continue (Schmidt & Poli, 1998 ; Mibe *et al.*, 1999) avant cette transition métamorphique. En effet le coin mantellique est suffisamment chaud pour pouvoir fondre lors de la percolation de fluide aqueux (Furukawa, 1993 ; Peacock & Wang, 1999), pourtant aucune activité magmatique n'est observable dans cette région d'arrière-arc. Qui plus est, la position de la transition vers le faciès éclogite se ferait à des profondeurs moins importantes que celles correspondant au front volcanique en surface (Fig. I.24 ; Fukao *et al.*, 1983).



**Figure I.24:** Gauche : Représentation schématique illustrant le rôle du coin mantellique serpentinitisé sur la formation des magmas d'arc. Ce dernier reçoit continuellement des fluides depuis la plaque descendante, et s'enrichit en éléments mobiles (As, Sb, Pb, Sr) et en Terres Rares légères (LREE). Entraîné par le mouvement descendant de la lithosphère océanique, les serpentinites du coin mantellique sont transportées en profondeur. Une fois qu'elles atteignent une température de 600-700°C (Ulmer & Trommsdorff, 1995 ; Wunder & Schreyer, 1997), soit une centaine de kilomètres de profondeur, elles se déstabilisent et relâchent près de 13 wt.% d'eau au sein du coin mantellique. Cette eau, en percolant dans le manteau, conduit à la formation des laves d'arc. Droite : Diagramme de stabilité P-T des serpentinites (champ vert, antigorite ; Ulmer & Trommsdorff, 1995 ; Wunder & Schreyer, 1997) en contexte de subduction. Sont aussi reportés les gradients géothermiques de diverses zones de subduction (Fukao *et al.*, 1983 ; Furukawa, 1993 ; Peacock & Wang, 1999). Noter que la zone de déshydratation des serpentinites, suivant le contexte thermique, se situe entre 90 et 130 km de profondeur, ce qui correspond en moyenne à la position du front volcanique en surface (voir explication dans le texte). Modifié d'après Hattori & Guillot (2003).

Le deuxième critère est d'ordre géochimique et concerne les enrichissements en éléments mobiles, notamment en As, Sb, Pb, et B, observés dans les laves d'arc (Ryan *et al.*, 1995 ; Noll *et al.*, 1996 ; Leeman *et al.*, 1996 ; Fig. I.23). En effet ces éléments sont parfois mobiles pour des températures de surface (Rose *et al.*, 1979) et devraient être rapidement expulsés du panneau plongeant. Nombre de travaux récents (e.g. Bonatti *et al.*, 1984 ; O'Hanley, 1996 ; Scambelluri *et al.*, 2001a, b ; Hattori & Guillot, 2003, 2007 ; Tenthorey & Herman, 2004 ; Scambelluri *et al.*, 2004a, b) ont démontré de forts enrichissements en éléments mobiles (B, Li, As, Sb, Pb, U, Cs, Sr, Ba, Be, Cl) dans les serpentinites, qu'elles soient abyssales ou résultantes de l'hydratation du coin mantellique. Ces enrichissements font suite à l'hydratation des péridotites abyssales au niveau de la ride par des fluides hydrothermaux imprimant leur signature (Schmidt *et al.*, 2007), ou par l'incorporation de fluides enrichis (notamment en As et Sb, Hattori & Guillot, 2003) issus de la déshydratation rapide à faible profondeur (et faible température, <300°C) de sédiments subduits pour le cas des serpentinites du coin mantellique.

En parallèle, des travaux sur la déshydratation des serpentinites lors de leur déstabilisation au delà de 600-700°C (90-130 km de profondeur, Fig. I.24), communément appelée *antigorite breakdown* dans la littérature (e.g. Scambelluri *et al.*, 2001a), montrent que les fluides aqueux issus de cette déstabilisation présentent des enrichissements compatibles avec ceux observés dans les laves d'arc. Les travaux expérimentaux de Tenthorey & Hermann (2004) ont montré que la déstabilisation des serpentinites au delà de 750°C pour 30 kbars donnait un assemblage résiduel à olivine, orthopyroxène et chlorite et un fluide aqueux enrichi en éléments mobiles tels que B, Cs, As, Pb et Ba (Fig. I.25).



**Figure I.25:** Concentrations normalisées au manteau primitif pour une serpentinite (carré noir) et ses produits associés lors de sa déshydratation : phase fluide (champ gris ; les fluides ont été récupérés dans des trappes à diamants) et résidus à olivine, orthopyroxène et chlorite (champ noir) (travaux expérimentaux de Tenthorey & Hermann, 2004).

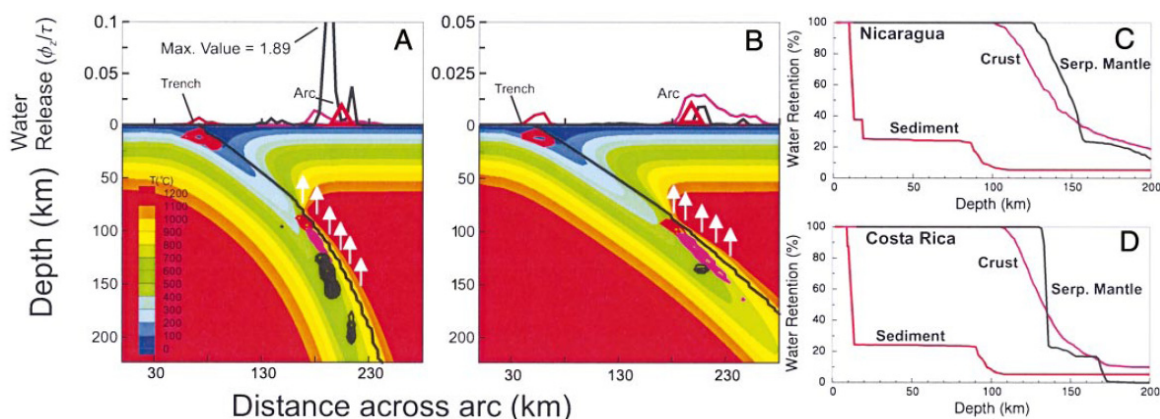
L'ensemble de ces observations ont permis de voir les zones de subduction sous un nouvel angle. Bien que longtemps ignorées car trop pauvres et trop difficiles à analyser en terme d'éléments géochimiques conventionnels, les serpentinites apparaissent aujourd'hui



comme un acteur incontournable dans la machinerie subduction, notamment en ce qui concerne les éléments mobiles à très mobiles dans les fluides et liquides cités plus haut. Le modèle proposé fait intervenir une couche serpentinisée à l'interface panneau plongeant/coin mantellique constituée de péridotites mantelliques hydratées par les fluides issus de la déshydratation mais aussi de serpentinites abyssales à la faveur de mélange tectonique (Fig. I.21).

Stables jusqu'à des profondeurs correspondant à la trace du front volcanique en surface (Hattori & Guillot, 2003 ; Figs. I.17, I.24), et enrichies en éléments très mobiles (Fig. I.25), les serpentinites (du coin mantellique) commenceraient à se former à quelques kilomètres de profondeur. En effet, les enrichissements en As, Sb et Pb observés sur des serpentinites de coin mantellique (Tso Moriri, Himalaya ; Hattori & Guillot, 2003, 2007) sont suspectés provenir des basaltes océaniques hydratés et des sédiments (Plank & Ludden, 1992 ; Jochum & Verma, 1996) de la croûte océanique subduite. Ces éléments étant mobiles à faible température, ils sont rapidement transférés dans le manteau sus-jacent, et incorporés au sein des serpentinites. Entraînée en profondeur à la faveur de mouvement descendant au sein du coin mantellique (Furukawa, 1993), la couche serpentineuse va recevoir continuellement des fluides et éléments mobiles depuis le panneau plongeant jusqu'à sa déstabilisation. Ainsi de par ce flux mantellique, les serpentinites permettent le

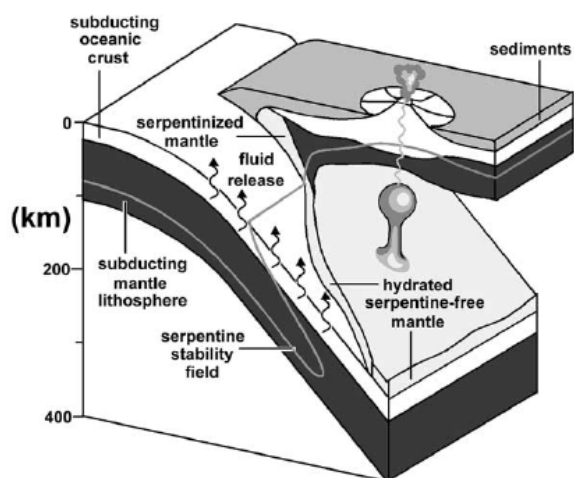
(.../...)



**Figure I.26:** Modèle numérique 2D de déshydratation d'une croûte océanique subduite sous le Nicaragua (A) et le Costa Rica (B) (Rüpke *et al.*, 2002). Les contours d'intervalles de température représentent 100°C ; la température basale de l'asthénosphère est de 1300°C. Les lignes rouges, violettes et noires montrent le relargage d'eau depuis les sédiments, la croûte océanique et le manteau serpentinitisé respectivement. Pour le cas du Costa Rica, les colonnes sédimentaires, crustales et mantelliques contiennent respectivement  $1.1 \times 10^5 \text{ kg.m}^{-2}$ ,  $7.9 \times 10^5 \text{ kg.m}^{-2}$  et  $1.3 \times 10^5 \text{ kg.m}^{-2}$  d'eau ; pour le Nicaragua, les colonnes sédimentaires, crustales et mantelliques contiennent respectivement  $1.1 \times 10^5 \text{ kg.m}^{-2}$ ,  $3.6 \times 10^5 \text{ kg.m}^{-2}$  et  $17.9 \times 10^5 \text{ kg.m}^{-2}$  d'eau. Les courbes dans la partie supérieure des modèles (A) et (B) montrent les taux de déshydratation en fonction de la profondeur de panneau plongeant.

En (C) et (D) sont reportés le pourcentage d'eau retenue par les différentes lithologies. Les sédiments perdent quasiment toute l'eau qu'ils transportent assez rapidement, tandis que la croûte et les serpentinites restent stables pour des profondeurs plus importantes. D'après les conclusions de Rüpke *et al.* (2002), les serpentinites sont la lithologie la plus efficace pour transporter de l'eau à grande profondeur au sein du manteau dans les zones de subduction.

transport d'éléments mobiles en profondeur, jusqu'à 90-110 km de profondeur, ce qui correspond à l'isotherme 650°C et donc à leur déstabilisation en forstérite et enstatite (Ulmer & Trommsdorff, 1995 ; Wunder *et al.*, 2001) + fluide hydraté (Tenthorey & Hermann, 2004 ; Fig. I.25). Les quantités d'eau relarguées au sein du coin mantellique lors de la déstabilisation des serpentinites sont conséquentes (Fig. I.26) et ce relargage se déroulent dans un intervalle géographique très limité (Fig. I.26c, d). S'ensuit alors une baisse du solidus des péridotites anhydres et leur fusion, aboutissant aux laves d'arc caractérisées par des enrichissements en éléments mobiles plus importants que ceux prévus en l'absence de cette couche serpentineuse.



**Figure I.27:** Modèle 3D conceptuel du processus de formation des panaches froids (*cold-plume*) depuis la partie du coin mantellique hydratée (Gerya & Yuen, 2003).

Si le rôle de la déshydratation des serpentinites sur le cycle géochimique des zones de subduction ne fait plus aucun doute dans la communauté scientifique de nos jours, de nouvelles théories tentent de contraindre la manière dont les serpentinites influent sur cette machinerie. Gerya & Yuen (2003) ont démontré par des modèles numériques que la présence d'une couche plus froide (300-400°C de différence) au sein du manteau pouvait déclencher une instabilité de Rayleigh-Taylor aboutissant

à la formation d'une structure diapirique ou *cold plume* résultant de la fusion de manteau hydraté et de la croûte océanique subduite (Fig. I.27).

## I.3.c.) Les questions en suspens

*"The behaviour of REE as well as radiogenic isotopes during serpentinization is a major issue for petrologists because it is important to determine whether they retain their primary values; however, no systematic studies have been conducted on oceanic serpentinites"* (Mével, 2003; p. 843).

Malgré le regain d'intérêt depuis quelques années concernant les serpentinites et leurs phases associées, notamment sur leur influence dans le cycle géochimique des zones de subduction, de nombreuses questions restent en suspens. Comme le faisait remarquer Mével (2003), nous manquons notamment d'informations sur le comportement des éléments

traces et des isotopes durant la serpentinisation. Ce constat est le point de départ de ce travail de thèse, travail qui, nous espérons, sera une pierre de plus dans la bonne compréhension des zones de subduction.

Parmi les questions à résoudre, nous nous sommes attachés à quatre grands points :

(1) Le premier point était d'appréhender la composition en éléments traces des minéraux serpentineux à l'aide d'analyse *in situ*. En effet, si les compositions en éléments majeurs des variétés serpentineuses sont bien contraintes (c.f. review dans [O'Hanley, 1996](#)), seules quelques analyses sur des éléments bien ciblés ont été réalisées ([Moll et al., 2007](#) ; [Vils et al., 2009](#)) mais jamais sur l'ensemble du spectre élémentaire. Qui plus est, des travaux antérieurs ont démontré de forts enrichissements en As, B, Sb, Li, etc, ([Hattori & Guillot, 2003, 2007](#)) dans les serpentinites sans conclure sur les phases porteuses qui peuvent être les serpentines, mais aussi d'autres phases secondaires comme le talc, les oxydes de fer, les carbonates, etc...

(2) Le deuxième point d'interrogation concerne le devenir des éléments mobiles à très mobiles dans les fluides lors de la subduction de serpentinites abyssales. Pour répondre à cette question, nous nous sommes intéressés à des échantillons de serpentinites qui représentent d'anciennes péridotites abyssales subduites puis exhumées. Par comparaison avec des péridotites abyssales fraîches, nous verrons si les éléments mobiles sont affectés par le métamorphisme prograde durant la subduction.

(3) Faisant écho au point précédent, une autre inconnue concerne le devenir de ces éléments mobiles lors de leur percolation et incorporation au sein du coin mantellique. Là encore, l'analyse *in situ* permettra une approche fine pour contraindre la géochimie des minéraux néoformés lors de l'hydratation des péridotites mantelliques.

(4) Pour finir, un dernier point, à rapprocher du premier, concerne les modalités d'incorporation de ces éléments dans les phases serpentineuses (adsorption, incorporation dans le réseau cristallin). Pour ce problème, nous avons développé une approche expérimentale qui consiste à former des phases serpentineuses (lizardite, chrysotile, antigorite) en présence d'éléments mobiles (Li, Sb, B). L'étape suivante étant de caractériser ces phases et contraindre leur géochimie.

## II. CONTEXTE GÉOLOGIQUE DES ZONES D'ÉTUDES ET GÉOCHIMIE DES SERPENTINITES ASSOCIÉES



*“La terre nous en apprend plus long sur nous que tous les livres.*

*Parce qu’elle nous résiste.*

*L’homme se découvre quand il se mesure avec l’obstacle”*

*Antoine de Saint-Exupéry ( Terre des Hommes)*

# Chapitre 2

## Contexte géologique des zones d'études et géochimie des serpentinites associées

### Partie A. - L'Arc des Grandes Antilles.....p. 61

#### II.1.) Évolution géodynamique de l'Arc des Grandes Antilles.....p. 61

#### II.2.) Île de Cuba .....p. 65

##### II.2.a.) Contexte géologique de l'île de Cuba.....p. 65

##### II.2.b.) Géochimie des serpentinites cubaines.....p. 67

###### *Localisation des échantillons* .....p. 67

###### *Pétrologie et minéralogie* .....p. 68

###### *Éléments majeurs sur roche totale*.....p. 74

###### *Éléments traces sur roche totale*.....p. 77

#### II.3.) Île d'Hispaniola : République Dominicaine .....p. 79

##### II.3.a.) Contexte géologique de la République Dominicaine.....p. 79

##### II.3.b.) Géochimie des serpentinites dominicaines .....p. 82

###### *Localisation des échantillons* .....p. 82

###### *Pétrologie et minéralogie* .....p. 82

###### *Éléments majeurs sur roche totale*.....p. 89

###### *Éléments traces sur roche totale*.....p. 91

#### II.4.) Exemples de serpentinites abyssales subduites et exhumées et de zone de mélange à l'interface plaque subduite/coin mantellique .....p. 93

### Partie B. - La Chaîne Himalayenne .....p. 98

#### II.5.) Évolution géodynamique de la Chaîne Himalayenne .....p. 98

#### II.6.) Zone du Ladakh et unité du Tso Morari .....p. 101

##### II.6.a.) Contexte géologique de la zone du Tso Morari.....p. 101

##### II.6.b.) Géochimie des serpentinites du Tso Morari .....p. 104

###### *Localisation des échantillons* .....p. 104

###### *Pétrologie et minéralogie* .....p. 104

###### *Éléments majeurs sur roche totale*.....p. 109

###### *Éléments traces sur roche totale*.....p. 112

#### II.7.) Exemple de coin mantellique hydraté .....p. 114

Dans ce chapitre, nous présenterons rapidement les différentes zones géologiques étudiées dans le cadre de ce mémoire. Dans une première partie, nous nous intéresserons à l'histoire géologique de l'Arc des Grandes Antilles, avant de voir plus en détail la géologie locale des îles de Cuba et d'Hispaniola (République Dominicaine et Haïti). Nous nous attarderons un peu plus longtemps sur les massifs ophiolitiques de l'Escambray et de la zone Remedios-Placetas pour Cuba et sur le complexe ophiolitique du Rio San Juan en République Dominicaine. Nous nous intéresserons plus spécifiquement aux serpentinites abyssales subduites puis exhumées. Il sera présenté les résultats géochimiques obtenus durant ce travail (pétrographie, minéralogie, géochimie), en parallèle avec les conclusions de travaux antérieurs.

Dans une deuxième partie, nous nous intéresserons aux serpentinites du Tso Moriri (zone du Ladakh) en Himalaya. Après une brève présentation de l'histoire géologique de la chaîne Himalayenne et de la zone du Ladakh, nous ferons le point sur les résultats antérieurs et ceux de cette étude acquis sur ces serpentinites représentant des lambeaux de coins mantelliques hydratés et exhumés.

A noter qu'une partie des résultats présentés dans ce chapitre sera repris dans les introductions des publications présentées dans les chapitres III et IV.

**Avant propos :** Dans ce paragraphe, un certain nombre d'analyses en éléments traces seront présentées. Pour la plupart ces analyses sont compilées à partir de travaux existants ou d'analyses non publiées. De plus concernant les concentrations en éléments mobiles (e.g. As, Sb, Li), il sera présenté des travaux antérieurs ([Hattori & Guillot, 2007](#)). Les résultats en éléments traces acquis durant cette étude sur roche totale sont présentés dans les publications (Chapitres III et IV).

---

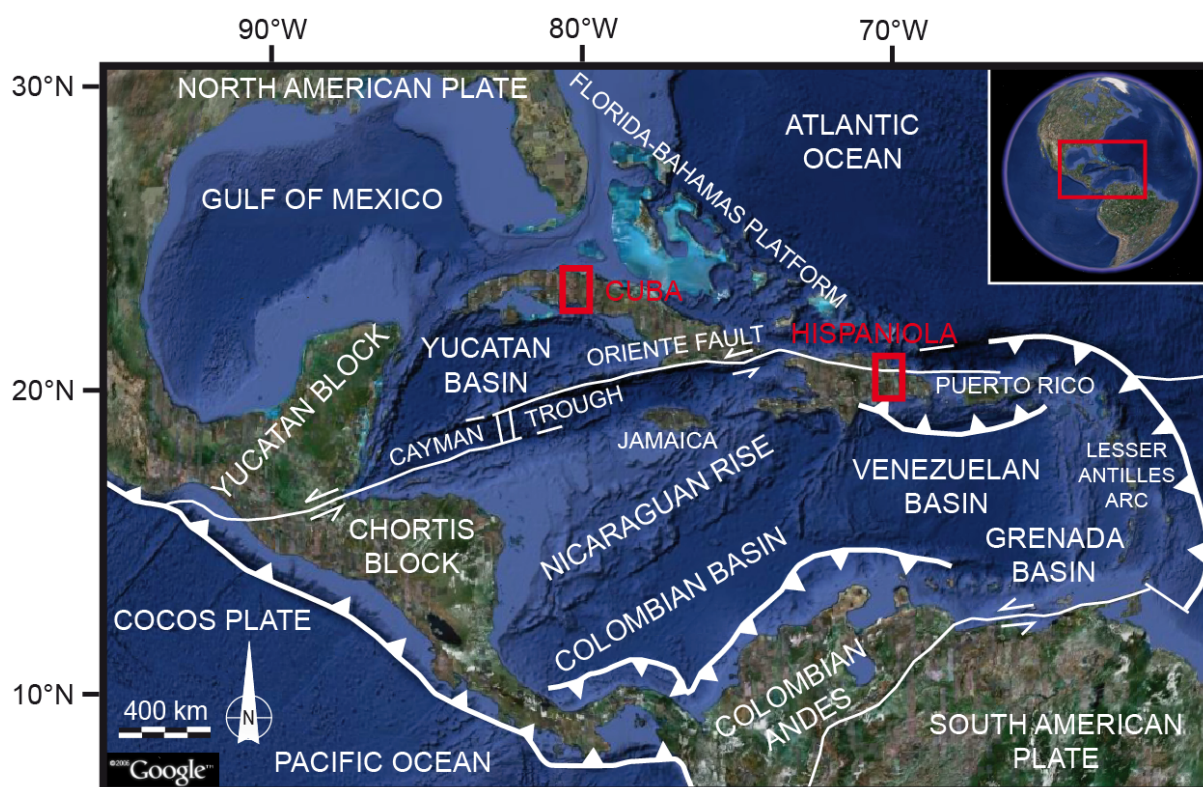
### Partie A. – L'Arc des Grandes Antilles

#### II.1.) Évolution géodynamique de l'Arc des Grandes Antilles

L'arc des Grandes Antilles, considéré comme une paléozone de subduction, représente la marge nord de la plaque Caraïbes. La plaque caribéenne est une plaque lithosphérique présentant un plateau océanique anormalement épais (jusqu'à 20 km ; [Donnelly, 1994](#) ; [Kerr et al., 2003](#)) situé entre les continents nord et sud américains. Cette dernière est limitée à l'Est par l'arc des Petites Antilles, d'âge Eocène à actuel, et s'étendant depuis la marge continentale d'Amérique du sud (Venezuela) jusqu'au passage Anegada au



nord de l'île d'Hispaniola (Fig. II.1). De nombreuses mers profondes sont présentes dans la région : le bassin du Yucatan, le chenal Cayman, le bassin Colombien, le bassin Vénézuélien et le bassin de Grenade. Elles sont séparées entre elles par des rides et dorsales plus ou moins linéaires : la ride Cayman, la dorsale nicaraguayenne, la ride Beata et la ride Aves, respectivement (Case *et al.*, 1990 ; Holcombe *et al.*, 1990 ; Draper *et al.*, 1994). Dans ce contexte de convergence, les îles de Cuba et d'Hispaniola (République Dominicaine et Haïti) présentent une série de terrains d'origine continentale et océanique accrétés les uns aux autres.



**Figure II.1:** Carte satellitaire de la zone des Caraïbes (Google Earth, 2009) où sont reportées la localisation des grandes provinces géologiques de la région ainsi que la position des limites de plaques actuelles. Réalisé d'après les travaux de Calais *et al.* (1992), Draper *et al.* (1994) et Marchesi (2006). Les carrés rouges indiquent la localisation des zones d'études sur les îles de Cuba et d'Hispaniola.

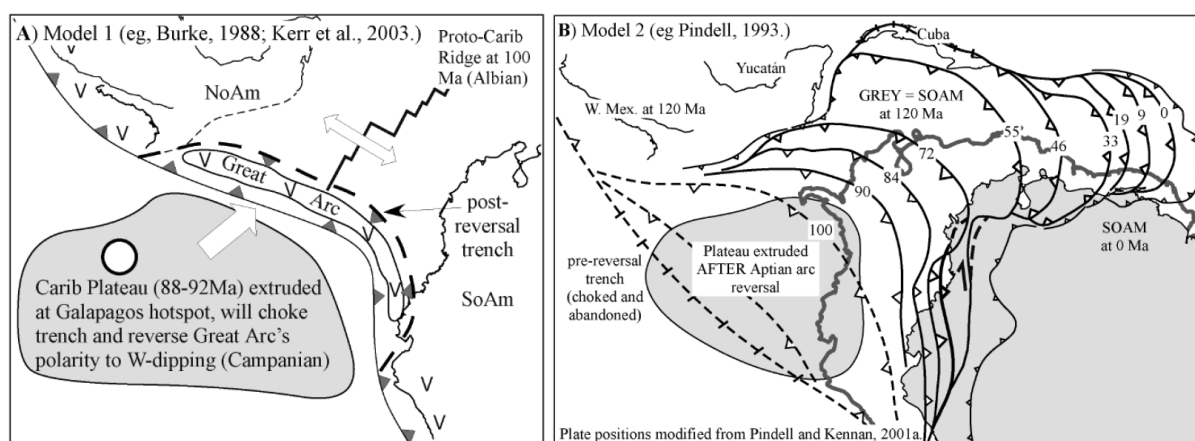
La tectonique actuelle de la plaque Caraïbes est marquée par un mouvement vers l'est à raison de 1 à 4 cm/an (e.g. Mann *et al.*, 1990). Les mouvements sont distribués le long de nombreuses failles transformantes localisées sur les frontières nord et sud de la plaque (Fig. II.1). La bordure nord est marquée par la zone de faille Motagua-Polochic en Amérique Centrale qui s'étend vers l'est dans l'île Swan et par la faille transformante à mouvement senestre de l'Oriente (Lewis & Draper, 1990). Le coulissage relatif entre la plaque Caraïbes et la plaque nord américaine a donné naissance à un bassin en pull-apart, appelé le chenal Cayman, dans lequel s'est ouvert un segment de ride de près de 100km de

large (Holcombe *et al.*, 1990). La limite de plaque entre la plaque Caraïbes et la plaque sud américaine est marquée par l'orogénèse nord vénézuélienne caractérisée par une zone d'accrétion et d'intense déformation dues aux systèmes de failles transformantes dextre (Molnar & Sykes, 1969 ; Bellizia & Dengo, 1990 ; Mann *et al.*, 1990). Le mouvement vers l'est de la plaque Caraïbes résulte de la subduction de la lithosphère océanique Atlantique sous la marge est des Caraïbes et produisant le système d'arc des Petites Antilles (Maury *et al.*, 1990 ; MacDonald *et al.*, 2000). A l'opposé, le mouvement vers l'est des plaques océaniques Cocos et Nazca provoque la subduction de ces dernières sous le plateau Caraïbes (Ladd *et al.*, 1990 ; McCann & Pennington, 1990).

L'histoire géologique et l'évolution tectonique du complexe caribéen est fort complexe et nombres d'investigations y ont été menées. Cependant, à l'heure actuelle, il n'y a toujours pas de consensus sur un modèle géodynamique global capable d'intégrer l'ensemble des observations faites dans la région (e.g. Draper & Dengo, 1990 ; Morris *et al.*, 1990b ; Iturralde-Vinent, 1998 ; James, 2006 ; Iturralde-Vinent & Lidiak, 2006). Il est admis que la proto-croûte océanique caribéenne s'est formée vers le Jurassique Moyen-Crétacé supérieur par rifting continental puis ouverture d'un bassin océanique entre les plaques nord et sud américaines appartenant à l'ancien Gondwana (e.g. Ross & Scotese, 1988 ; Morris *et al.*, 1990b ; Pindell & Barrett, 1990 ; Sawyer *et al.*, 1991 ; Meschede & Frisch, 1998 ; Mann, 1999). Il s'en est suivi l'ouverture de la mer proto-caribéenne entre le Yucatan et le Venezuela durant le Jurassique supérieur-Crétacé inférieur. L'ouest de la plaque proto-Caraïbes est marqué par la subduction de la lithosphère Pacifique ou Farallon, aboutissant au début de la formation de l'arc insulaire des Grandes Antilles. Le nombre, la position et la polarité des zones de subduction présentes durant cette phase sont encore des questions ouvertes et faisant débat, tout comme la présence de différents systèmes d'arc associés (Iturralde-Vinent, 1994b, 1998 ; Draper & Baros, 1994 ; Kerr *et al.*, 1999). Un deuxième point encore âprement débattu est l'âge (Aptien vs. Campanien) du changement de polarité (plongement nord à sud) du plan de subduction au niveau de l'arc des Grandes Antilles (Mattson, 1979 ; Duncan & Hargraves, 1984 ; Burke, 1988 ; Lebron & Perfit, 1993, 1994 ; Pindell, 1994 ; Draper *et al.*, 1996 ; Kerr *et al.*, 1998, 2003 ; Pindell & Kennan, 2001 ; Lewis *et al.*, 2002 ; Kesler *et al.*, 2005 ; García-Casco *et al.*, 2006 ; Pindell *et al.*, 2006). Si on considère que le changement de polarité se produit à la limite Aptien/Albien, l'activité magmatique tardive (Albien/Eocène) dans le domaine Caribéen en serait la conséquence.

Par la suite, deux grandes théories se distinguent pour expliquer l'évolution de la tectonique Caribéenne et l'extrusion de la province magmatique des Caraïbes sur la croûte préexistante (Caribbean Large Igneous Province).

(1) Le premier modèle ou modèle “Pacifique” propose que la croûte caribéenne se soit formée (Crétacé supérieur) au niveau du point chaud des Galapagos alors que la plaque Farallon était située à ce moment là dans le Pacifique (Kerr *et al.*, 1997a, b, 2002 ; Sinton *et al.*, 1998 ; Lapierre *et al.*, 1999, 2000 ; Révillon *et al.*, 2000 ; Mamberti *et al.*, 2003 ; Fig. II.2a). Ensuite la lithosphère caribéenne aurait bougé vers le nord-est pour atteindre sa position actuelle entre les continents nord et sud américains (Wilson, 1966 ; Malfait & Dinkelman, 1972 ; Pindell & Dewey, 1982 ; Duncan & Hargraves, 1984 ; Ross & Scotese, 1988 ; Pindell, 1985 ; Pindell & Barrett, 1990 ; Mann, 1999 ; Pindell *et al.*, 2006).



**Figure II.2:** Illustration des deux modèles les plus populaires permettant d'expliquer la formation de la province magmatique caribéenne (*Caribbean Large Igneous Province, CLIP*) autour de 92-88 Ma (Pindell *et al.*, 2006). (A) Modèle “Pacifique” (e.g. Burke, 1988 ; Kerr *et al.*, 2003) et (B) modèle “Inter-américain” (e.g. Pindell, 1993). Voir explications dans le texte.

(2) Le deuxième modèle ou modèle “Inter-américain” propose que la plaque proto-caribéenne se soit formée lors de l'ouverture par rift entre le Yucatan et l'Amérique du Sud, sur la plaque Farallon, avec donc une migration très limitée vers l'est par la suite (Ball *et al.*, 1969 ; Aubouin *et al.*, 1982 ; Anderson & Schmidt, 1983 ; Donnelly, 1989 ; Iturralde-Vinent, 1994b, 1996 ; Meschede & Frisch, 1998 ; James, 2006 ; Giunta *et al.*, 2006 ; Fig. II.2b). Cette ouverture océanique pourrait être reliée au panache Atlantique durant le Crétacé (Cox, 1991 ; Larson, 1991).

A partir du Campanien supérieur, la lithosphère Pacifique a subduit sous la plaque Caraïbes formant le système d'arc Costa Rica-Panama. En parallèle, la plaque Caraïbes a migré vers le nord, à raison d'environ 3 cm/an, provoquant ainsi la collision de l'arc des Grandes Antilles avec la plate-forme des Bahamas (Paléocène ; Fig. II.1). A partir de cette époque, les mouvements se concentrent sur la faille Oriente, provoquant une séparation entre les îles de Cuba et d'Hispaniola. Aujourd'hui, et depuis le Miocène, la région est dominée par une phase de compression due à la convergence des plaques nord et sud américaines (McCann & Pennington, 1990).

### II.2.) Île de Cuba

#### II.2.a.) Contexte géologique de l'île de Cuba

L'île de Cuba est la plus grande et la plus septentrionale des îles des Grandes Antilles ([Fig. II.1](#)). L'archipel cubain est formé de l'île de Cuba (104 945 km<sup>2</sup>) ; de l'île de la jeunesse (2200 km<sup>2</sup>) et d'une multitude d'îlots (près de 4200). Cuba a une longueur est-ouest de près de 1250 km et une largeur nord-sud variant 32 à 210 km. Trois massifs montagneux structurent l'île : La Sierra Guaniguanico à l'ouest (Province de Pinard el Rio), le massif Guamauhaya (Escambray) au centre (Provinces de Cienfuegos, Santa Clara et Sancti Spiritus) et la Sierre Maestra (Provinces de Guantanamo, Santiago de Cuba et Granma).

L'île de Cuba est principalement constituée de terrains d'origine continentale et océanique, (Jurassique pour les plus anciens) accrétés les uns aux autres ([Iturralde-Vinent, 1994b](#)). Trois blocs majeurs forment la charpente de Cuba ([Meyerhoff & Hatten, 1968](#)) : (1) l'ouest de Cuba caractérisé par des sédiments Jurassiques associés à des sédiments continentaux Jurassiques en Amérique du Sud et dans le Golfe de Mexico, (2) le centre de Cuba et (3) l'est de Cuba représentant la partie élevée de la fosse de Cayman ([Perfit & Heezen, 1978](#)). Nous nous intéresserons dans la suite essentiellement à la partie centrale de Cuba.

La partie centrale de Cuba peut être divisée en quatre grands domaines tectono-stratigraphiques distincts depuis le nord-est vers le sud-ouest ([Fig. II.3](#) ; [Pardo, 1975](#)) :

- La première zone, représentant la bordure sud de la plate-forme Bahamas-Floride, est composée de dolomites, calcaires anhydres et de calcaires et marnes pélagiques du Jurassique supérieur à Crétacé.

- La seconde zone correspond à l'extension vers le sud en faciès d'eau profonde de la zone 1. Elle est constituée de calcaires pélagiques, de turbidites calcaires et de radiolarites d'âge Tithonien à Maastrichien.

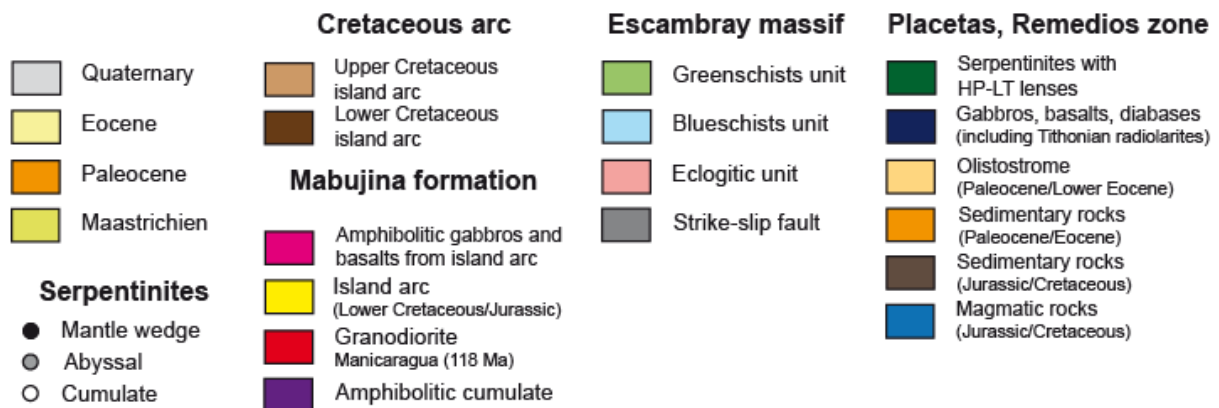
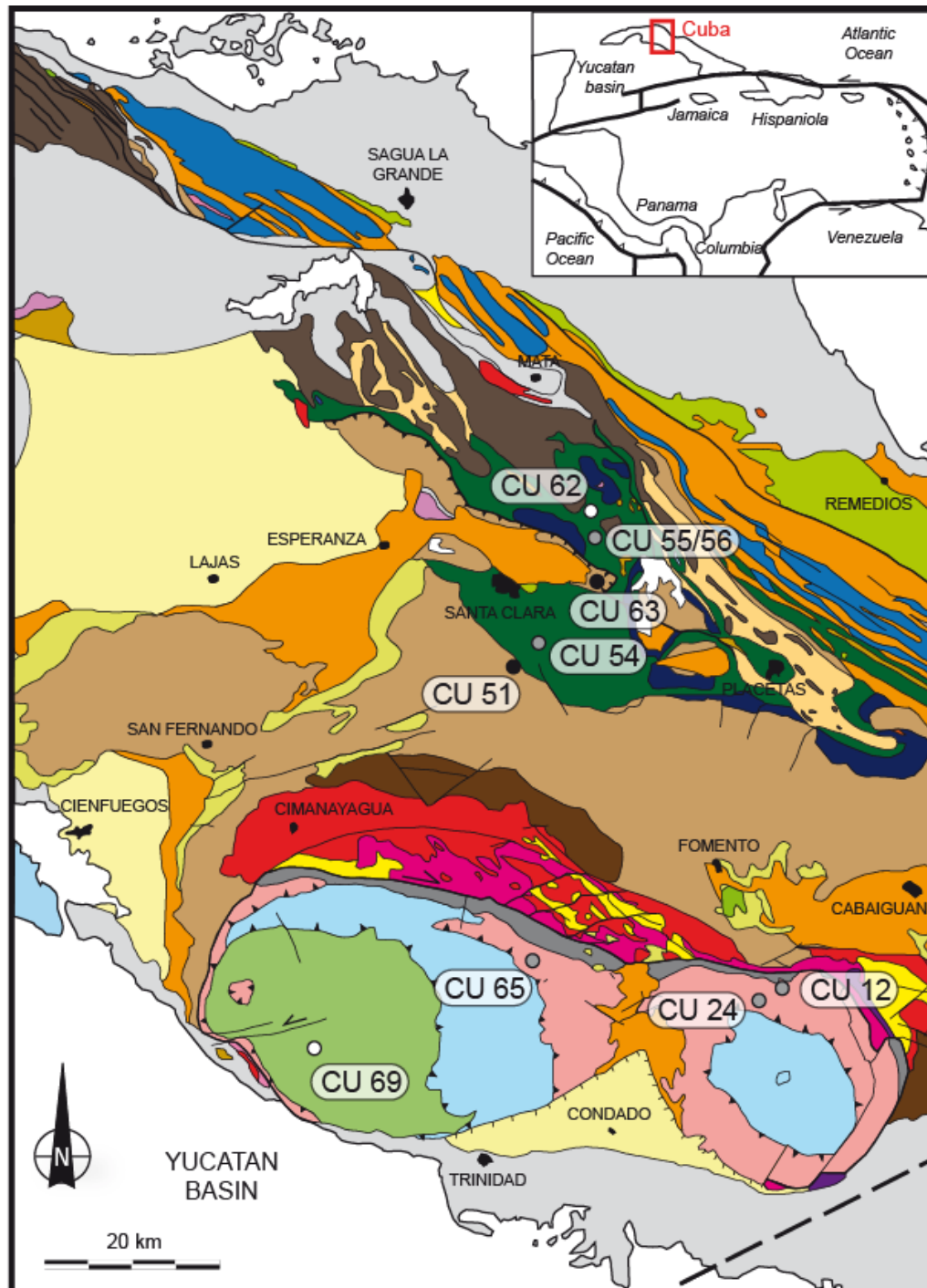
- La troisième zone, ou zone Zaza, est une ancienne unité océanique allochtone composée de lentilles de metabasites boudinées dans une matrice de serpentinites forte-

(.../...)

---

**Figure II.3:** (page suivante) Carte géologique de la partie centrale de l'île de Cuba (Zone Zaza, Arc Crétacé et Massif de l'Escambray) montrant la localisation des échantillons de serpentinites étudiés (rond noir = serpentinites issues du coin mantellique hydraté ; rond gris et blanc = respectivement serpentinites abyssales et cumulus subduits et exhumés). En encart : carte générale des Caraïbes. Carte modifiée d'après [Millan \(1993\)](#) et [Auzende \(2003\)](#).





-ment déformée (Piotrowska, 1993). Cette unité géologique représente un ancien prisme d'accrétion qui fut actif lors de la subduction vers le sud de la plaque Atlantique et responsable de la formation de l'arc volcanique Crétacé supérieur. Cette formation est juxtaposée, de manière tectonique par une faille de décrochement senestre, à une formation constituée de lithologies d'arc volcanique (Crétacé) et de roches sédimentaires, le tout intrudé par des granitoïdes et affecté par des plissements vers le sud. L'ensemble de cette séquence d'arc chevauche vers le sud la formation de Mabujina et le massif métamorphique de l'Escambray (zone 4).

- La quatrième zone est représentée par le massif de l'Escambray constitué de carbonates et de métasédiments terrigènes auxquels sont associés des lentilles de serpentinites de quelques mètres à plusieurs centaines de mètres et des roches metabasiques. Le massif est caractérisé par deux dômes structuraux (Fig. II.3), constitués de roches métamorphiques d'âge Jurassique à Crétacé, et reliés par un étroit pont au dessous d'une couverture paléogène (Millan & Somin, 1985). Trois unités métamorphiques sont distinguées au sein de ce massif, depuis le sommet jusqu'au bas de la séquence (Millan & Somin, 1985) : La première unité montre des conditions métamorphiques typiques du faciès des schistes verts ; la deuxième unité est caractérisée par des conditions du faciès schiste bleu à lawsonite ; la troisième unité a subi un métamorphisme de type faciès éclogitique à zoïsité.

### II.2.b.) Géochimie des serpentinites cubaines

La zone centrale de Cuba, notamment le massif de l'Escambray et la zone de Zaza, présentent des serpentinites relativement abondantes et aux relations contrastées avec les roches métamorphiques environnantes. Ces serpentinites ont été étudiées en détail en terme de géochimie (éléments majeurs et traces sur roche totale) par Hattori & Guillot (2007). L'origine de ces serpentinites étant relativement bien contrainte, nous avons ré-étudié cet échantillonnage dans le cadre de notre étude *in-situ* sur l'incorporation et la mobilité des éléments majeurs et traces dans les serpentines de subduction (c.f. chapitre III).

#### • Localisation des échantillons

La provenance des échantillons est reportée sur la figure II.3.

Les échantillons CU 54, CU 55, CU 56 et CU 62 proviennent de la zone Zaza, plus précisément du mélange à serpentinite dans lequel sont associées des roches métamorphiques éclogitiques. Les associations minéralogiques observées dans les roches métamorphiques associées suggèrent des conditions métamorphiques comprises entre 3 et 6 kbars pour ce qui est de la pression et entre 400 et 500/600°C pour la température (Spear,



1993 ; Auzende, 2003). Les échantillons CU 51 et CU 63, quant à eux, proviennent de la zone de déformation entre la zone de Zaza et la base de l'arc volcanique Crétacé, et sont intimement associés à des gabbros d'arc, présentant une recristallisation de bas degré dans le faciès schiste vert (300-400°C pour  $P < 6$  kbars ; Spear, 1993 ; Auzende, 2003).

Les échantillons CU 12, CU 24 et CU 65 ont été échantillonnés dans le massif de l'Escambray, plus précisément dans la nappe métamorphique à faciès éclogitique. Les serpentinites y forment des lentilles associées à des lentilles de metabasites éclogitiques, le tout étant boudiné dans une matrice de sédiments. La paragenèse des roches métamorphiques associées laisse présager des conditions minimales de pression de l'ordre de 12 kbars et des températures excédant 450°C (Spear, 1993 ; Auzende, 2003). L'échantillon CU 69 provient de l'unité schiste vert du même massif.

### • *Pétrologie et minéralogie*

Les échantillons prélevés sont essentiellement des serpentinites ( $6.1 < \text{L.O.I.} < 14.5$  wt.% ; Table II.1) présentant une minéralogie dominée par des phases serpentineuses, à l'exception de CU 62.

#### *- Serpentinites de la zone de Zaza (CU 51, CU 54, CU 55, CU 56, CU 62, CU 63)*

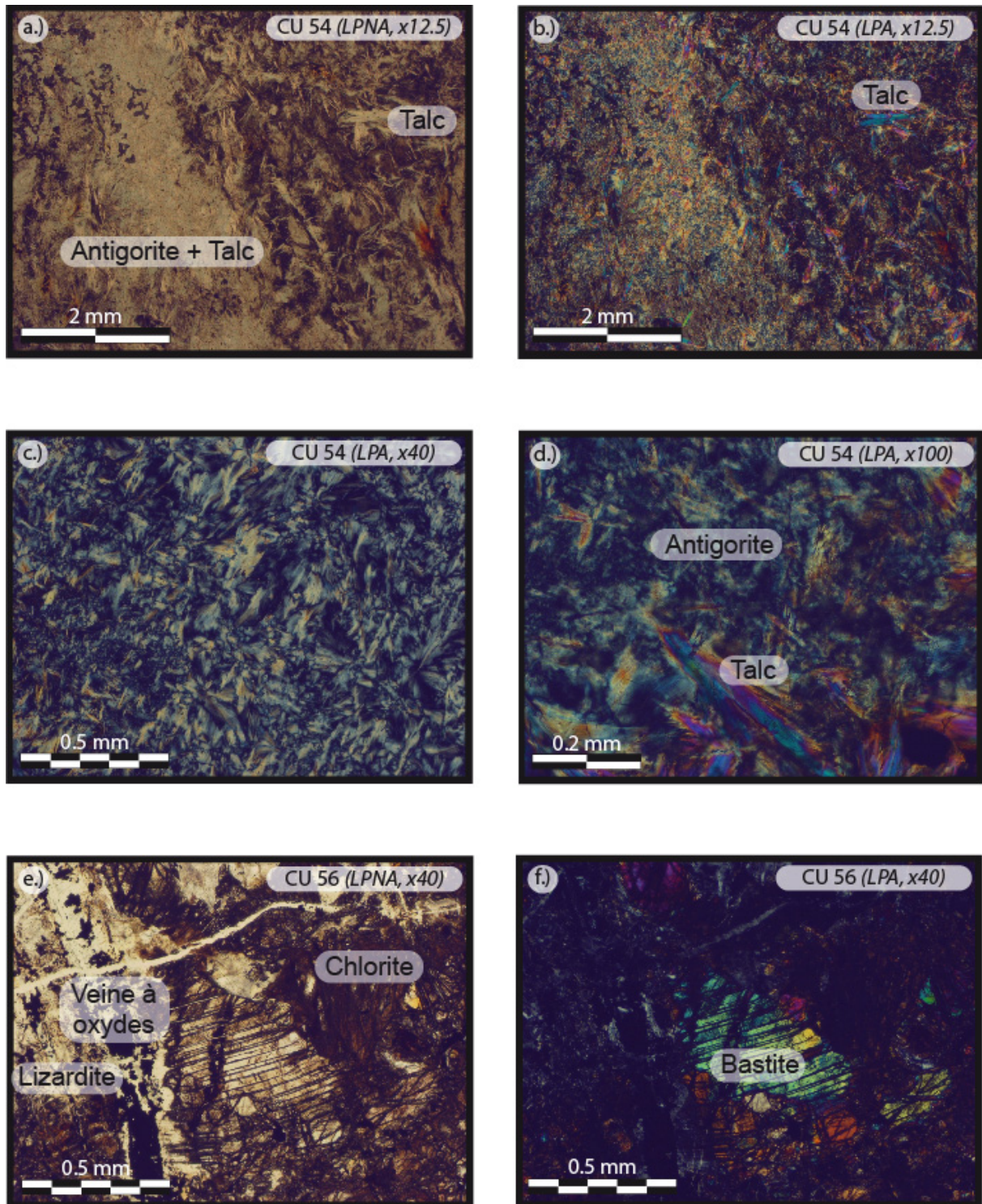
L'ensemble des serpentinites prélevées dans cette zone (CU 51, CU 54, CU 55, CU 56, CU 63) ne présentent aucune orientation préférentielle, plaidant pour l'absence de déformation ductile. Auzende (2003) remarque que si sur le terrain les serpentinites sont très cisailées, les échantillons prélevés, au sein de boudins dans la matrice, ont été préservés.

L'échantillon CU 54 présente une texture non-pseudomorphique avec des lattes d'antigorites (Fig. II.4. a, b et c) et de talc plus ou moins importantes ; du clinocllore a été mis en évidence par diffraction X (c.f. annexe III). Le talc semble se développer au dépend de l'antigorite (Fig. II.4. d) indiquant un fort degré métamorphique comme le suggère la réaction : antigorite  $\rightarrow$  olivine + talc + eau.

Les échantillons CU 55 et CU 56 sont des péridotites plus ou moins serpentinisées comme l'indique leurs textures pseudomorphiques avec des zones maillées, où l'olivine est encore présente parfois dans les cœurs, et des bastites en remplacement des pyroxènes primaires (enstatite, diopside ; Fig. II.4. e, f). Les phases serpentineuses présentes sont essentiellement de la lizardite et du chrysotile comme observé par diffraction X (c.f. annexe III) et microspectroscopie Raman (Auzende, 2003 ; Schwartz et al., in prep.). De la chlorite est aussi présentes, tout comme des oxydes (magnétite, chromite).

Les serpentinites CU 51 et CU 63, échantillonnés dans la séquence d'arc Crétacé, présentent elles aussi des textures pseudomorphiques, dans lesquelles quelques olivines et

(.../...)



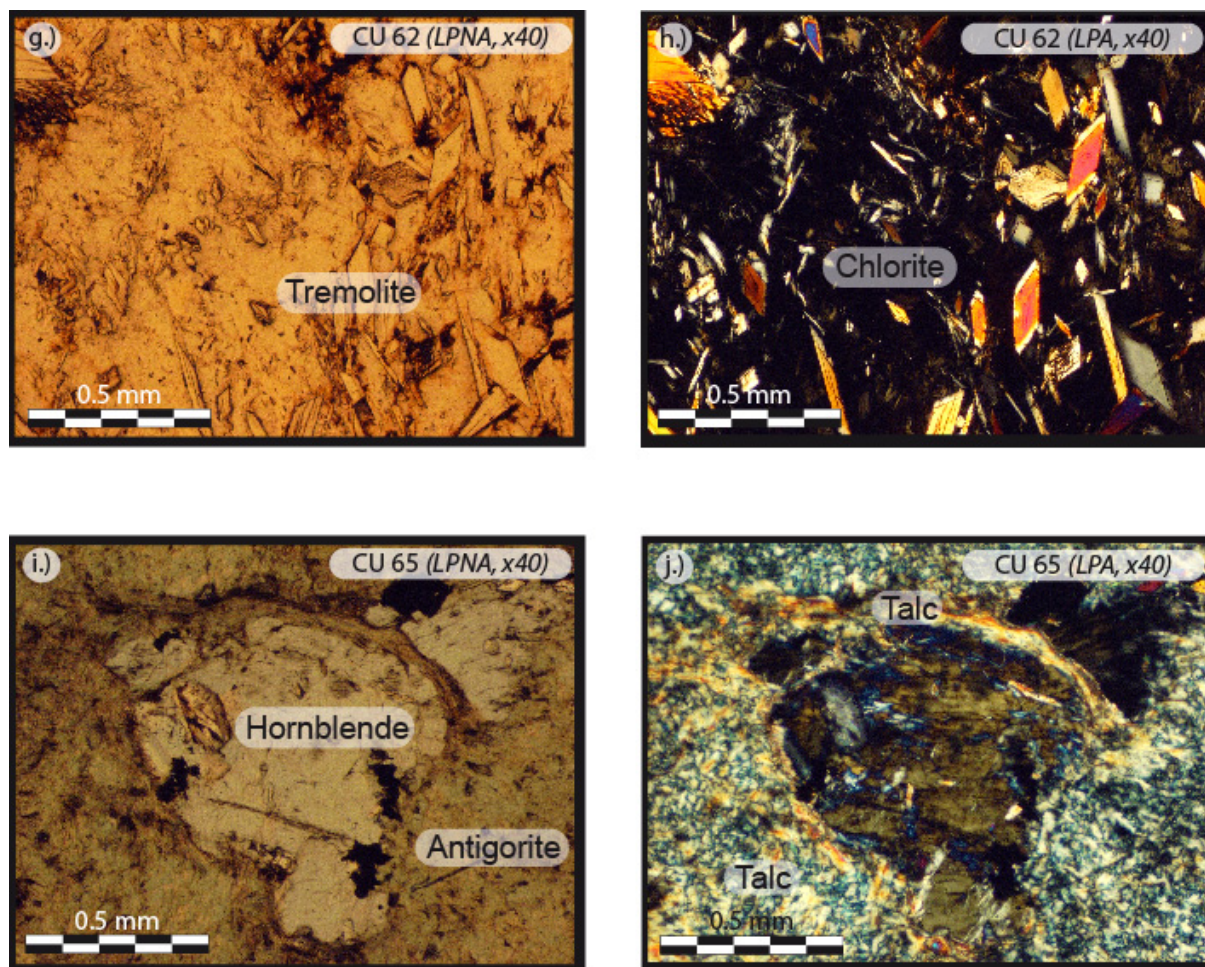
**Figure II.4:** Microphotographies de lames minces.

a.) et b.) Photographies de l'échantillon CU 54 en LPNA (lumière polarisée non analysée) et LPA (lumière polarisée analysée), respectivement, sous un grossissement x 12.5. Cette serpentinite présente une texture non-pseudomorphe avec un assemblage intimement lié de lattes d'antigorite et de talc.

c.) et d.) Photographies de l'échantillon CU 54 en LPA sous un grossissement x 40 et x 100, respectivement, montrant en détail le détail de l'association antigorite-talc.

e.) et f.) Photographies de l'échantillon CU 56 en LPNA et LPA, respectivement, sous un grossissement x 40. A noter la présence de bastite avec un cœur de pyroxène encore bien préservé. Le reste se compose d'un assemblage à lizardite plus ou moins lié à de la chlorite. Des veines recoupent l'ensemble et présentent des recristallisations d'oxydes dues à la serpentinisation.





**Figure II.4:** (suite) Microphotographies de lames minces.

g.) et h.) Photographies de l'échantillon CU 62 en LPNA et LPA, respectivement, sous un grossissement x 40. Cet échantillon présente des caractéristiques compatibles avec un cumulat océanique ; sa minéralogie est essentiellement constituée de trémolite, chlorite et rare édenite.

i.) et j.) Photographies de l'échantillon CU 65 en LPNA et LPA, respectivement, sous un grossissement x 40. On y observe le reste d'une hornblende entouré d'une auréole de déstabilisation riche en talc. Le reste est constitué d'un assemblage à antigorite et chlorite présentant une texture non-pseudomorphique.

diopsides ont été observés. Il s'agit là encore d'un mélange à lizardite et chrysotile ([annexe III](#) ; [Auzende, 2003](#)).

L'échantillon CU 62 est caractérisé par un assemblage à trémolite/edenite + chlorite + talc ([Fig. II.4. g, h](#)) : il s'agit d'un cumulat océanique hydraté ([Hattori & Guillot, 2007](#)).

### *- Serpentinites du massif de l'Escambray (CU 12, CU 24, CU 65, CU 69)*

Les serpentinites CU 12, CU 24 et CU 65 qui proviennent de la zone éclogitique du massif sont entièrement serpentinisées et présentent des textures non-pseudomorphiques. [Auzende \(2003\)](#) a observé que les serpentinites CU 12 et CU 24 présentaient une orientation préférentielle des lattes d'antigorite et des oxydes qui pouvait être liée à la foliation observée dans les metabasites associées et résultant d'un épisode de haut degré métamorphique. L'échantillon CU 65 ne montre aucune trace de déformation ; il est

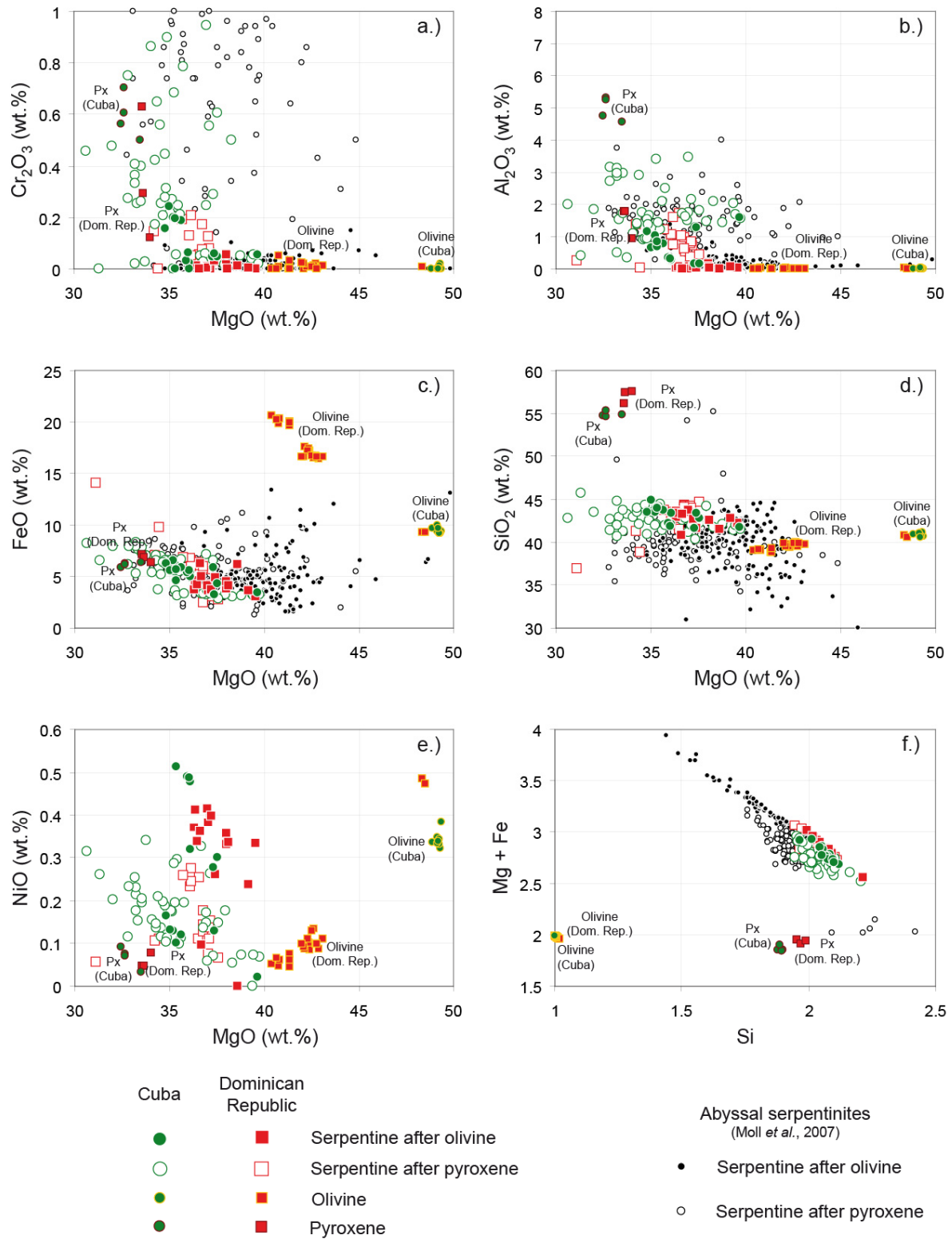
caractérisé par une texture interpénétrative typique des lattes d'antigorite associées plus ou moins intimement avec du talc. Des reliques d'amphiboles (edenite, hornblende) sont en cours de déstabilisation comme le suggère les couronnes de talc les entourant (Fig. II.4. i et j). L'ensemble de ces échantillons présente l'antigorite comme phase serpentineuse principale ; ces échantillons ont donc bien enregistré des conditions métamorphiques de haut degré. Les phases secondaires de ces serpentinites sont des oxydes, pour la plupart néoformés durant l'épisode de serpentinisation (magnétite). Auzende (2003) a observé de rares spinelles chromifères hérités du protolithe et dont la périphérie est constituée de magnétite. Des veines tardives à chrysotile et lizardite, dues à des circulations tardives de fluides, sont observables dans les échantillons CU 12 et CU 24.

### - Analyses minéralogiques

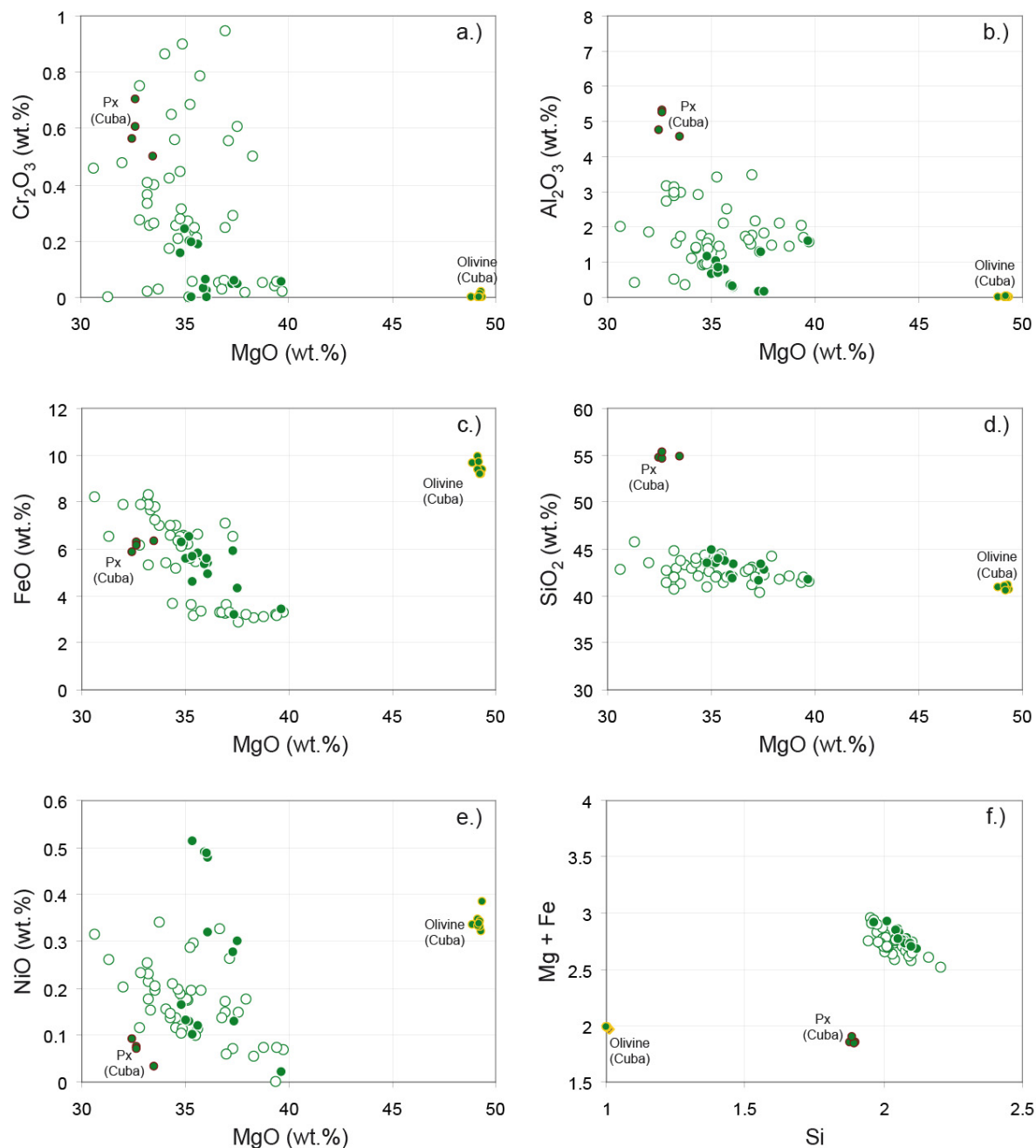
Les compositions en éléments majeurs des serpentines (Annexe II) montrent une variabilité assez importante, qui est en partie reliée à la variabilité du minéral primaire (cf chapitre I.2). Ainsi les serpentines issues d'olivine présentent de plus fortes concentrations en MgO (34.82-39.67) et NiO (0.02-0.51) comparées aux serpentines issues de pyroxènes ( $30.62 < \text{MgO} < 39.75$  ;  $0.00 < \text{NiO} < 0.34$ ). Les serpentines issues d'olivines ont un Mg# élevé ( $\text{Mg\#} = 100 \times (\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+}))$  ; 91-95) comparé aux serpentines issues de pyroxènes ( $87 < \text{Mg\#} < 95$ ). A l'inverse, les serpentines issues de pyroxènes sont enrichies en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.34-3.48) et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (<0.95), par rapport à celles issues d'olivine ( $0.15 < \text{Al}_2\text{O}_3 < 1.59$  ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3 < 0.24$ ) (Figs. II.5 et II.6).

Considérant les compositions stoechiométriques théoriques, la lizardite et le chrysotile devraient contenir environ 13% d'eau, tandis que l'antigorite en contiendrait 12%. Les teneurs en eau que nous avons calculées (l'eau ne pouvant être mesurée directement à la microsonde électronique) sont plus importantes (12.66-15.99%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Plusieurs facteurs peuvent expliquer ces différences : (1) l'oxydation du Fer en  $\text{Fe}^{3+}$  (les formules stoechiométriques étant calculées en faisant l'hypothèse que tout le fer est sous forme  $\text{Fe}^{2+}$ ), (2) l'oscillation du courant durant la mesure à la microsonde électronique, et (3) des inclusions fines de brucite ( $\approx 30\% \text{H}_2\text{O}$ ) au sein des serpentines, le tout étant analysé ensemble.

Des reliques d'olivines et pyroxène primaires peuvent être parfois observées dans certains échantillons non totalement serpentinisés (CU 55A). Les olivines sont riches en forstérite ( $\text{Fo} = 90$ ) avec des teneurs en FeO autour de 9% et en MgO autour de 49%. Les pyroxènes analysés présentent des compositions d'enstatite (opx ;  $\text{MgO} \approx 32\%$  ;  $\text{FeO} \approx 6\%$ ) et de diopside (cpx ;  $\text{MgO} \approx 14\%$  ;  $\text{FeO} \approx 2\%$  ;  $\text{CaO} \approx 22\%$ ).



**Figure II.5:** Variations des teneurs en éléments majeurs (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, SiO<sub>2</sub>, NiO (%) et Mg+Fe) en fonction de MgO (%) pour les minéraux serpentiniteux et phases primaires (olivine et pyroxène) des serpentinites cubaines et dominicaines. Sont aussi reportées les mesures obtenues sur des serpentines abyssales (ODP Leg 209, Holes 1268A, 1272A et 1274A : [Moll et al., 2007](#)). Noter la différence de composition entre des serpentines formées au dépend de l'olivine primaire (forte teneur en MgO et NiO) et du pyroxène primaire (forte teneur en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



**Figure II.6:** Variations des teneurs en éléments majeurs (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, SiO<sub>2</sub>, NiO (%) et Mg+Fe) en fonction de MgO (%) pour les minéraux serpentiniteux et phases primaires (olivine et pyroxène) des serpentinites cubaines. Sont aussi reportées les mesures obtenues sur des serpentinites abyssales (ODP Leg 209, Holes 1268A, 1272A et 1274A : [Moll et al., 2007](#)). La légende est reportée en [Fig. II.5](#).

On note la présence de chlorite, de talc et de trémolite dans certains échantillons (CU 54, CU 55, CU 56) qui suggère des faciès schistes bleus à amphibolites (Evans, 1977), confirmant que les échantillons sélectionnés ont subi un métamorphisme prograde durant leur subduction, avant d'être exhumés.

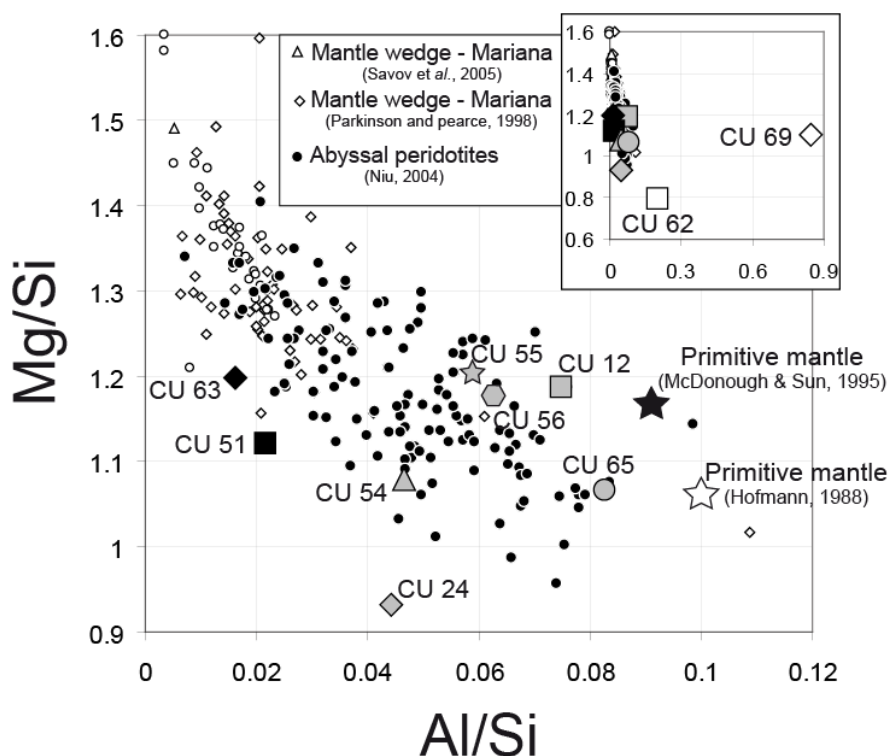


## • Éléments majeurs sur roche totale

Malgré la serpentinisation totale de certains échantillons aboutissant à la disparition quasi systématique des minéraux primaires, il est possible d'identifier le protolithe sur la base des éléments majeurs (Table II.1). Les compositions en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  des serpentinites permettent de caractériser le degré d'enrichissement ou d'appauvrissement du protolithe. Ainsi trois groupes peuvent être distingués dans notre échantillonnage. Un premier groupe ayant des concentrations moyennes en  $\text{MgO}$  (32.09-38.64%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (8.11-9.74%) et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1.74-3.01%). Un deuxième groupe (CU 51 et CU 63) présente des concentrations quasi identiques en  $\text{MgO}$  (35.43-36.87) et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (7.76-8.22), mais des teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  plus faibles (0.57-0.78). Le troisième groupe est représenté par les échantillons CU 62 et CU 69 et présente des concentrations en  $\text{MgO}$  (23.71-26.83) et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (7.16-15.34) moins importantes, et des concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7.68-20.7) plus importantes comparées aux groupes 1 et 2.

En reportant ces échantillons dans un diagramme  $\text{Mg/Si}$  vs  $\text{Al/Si}$  (Fig. II.7), il apparaît que les échantillons du groupe 1 se situent dans le champ habituellement défini par des péridotites de composition harzburgitique, tandis que les échantillons groupe 2 se rappro-

(.../...)



**Figure II.7:** Diagramme  $\text{Mg/Si}$  vs  $\text{Al/Si}$  pour les serpentinites cubaines. Les valeurs du manteau primitif estimées par Hofmann (1988) et McDonough & Sun (1995) sont respectivement représentées par une étoile blanche et grise. Les données obtenues sur des serpentinites issues du coin mantellique des Mariannes (Savov et al., 2005 = triangle blanc ; Parkinson & Pearce, 1995 = losange blanc) et sur des péridotites abyssales (Niu, 2004 = rond noir) sont aussi reportées à titre de comparaison. Voir discussion dans le texte.

Sample	CU 12	CU 24	CU 51	CU 54	CU 55
	<b>Abyssal</b>	<b>Abyssal</b>	<b>Wedge</b>	<b>Abyssal</b>	<b>Abyssal</b>
Element (wt. %)	<a href="#">Hattori &amp; Guillot, 2007</a>				
SiO <sub>2</sub>	39.56	44.40	40.78	42.21	41.38
TiO <sub>2</sub>	0.07	0.073	0.008	0.039	0.058
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.62	1.74	0.78	1.74	2.16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T)	8.42	8.91	7.76	8.21	8.11
MnO	0.117	0.142	0.102	0.115	0.125
MgO	36.40	32.09	35.43	35.34	38.64
CaO	0.08	0.917	0.193	0.055	3.17
Na <sub>2</sub> O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.030
K <sub>2</sub> O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.036
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.007	0.006	0.007	0.004	0.005
L.O.I.	12.5	11.4	14.5	11.9	6.1
Element (ppm)					
Co	90.7	123	102	74.2	106
Rb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.840
Sr	1.27	1.26	1.62	5.14	1.13
Y	2.02	2.46	0.120	1.09	2.21
Zr	0.950	0.646	0.025	0.367	0.531
Nb	0.074	0.06	0.002	0.097	0.005
Cs	0.004	n.d.	0.015	0.018	0.069
Ba	3.71	0.437	0.630	39.1	3.96
La	1.23	0.596	0.012	0.466	0.010
Ce	2.63	0.920	0.016	1.16	0.035
Pr	0.324	0.145	0.003	0.165	0.011
Nd	1.21	0.643	0.017	0.699	0.107
Sm	0.256	0.251	0.001	0.175	0.089
Eu	0.128	0.080	0.001	0.033	0.041
Gd	0.272	0.324	0.006	0.166	0.189
Tb	0.046	0.069	0.001	0.027	0.039
Dy	0.303	0.463	0.010	0.154	0.290
Ho	0.068	0.102	0.003	0.035	0.067
Er	0.203	0.276	0.016	0.112	0.223
Yb	0.186	0.256	0.033	0.111	0.228
Lu	0.028	0.034	0.007	0.017	0.039
Hf	0.033	0.032	0.001	0.017	0.045
Ta	0.003	n.d.	n.d.	0.005	0.001
Pb	0.228	1.37	0.616	1.73	0.897
Th	0.051	0.04	0.004	0.270	0.005
U	0.210	0.25	0.012	0.070	0.072

**Table II.1:** Composition en éléments majeurs (%) et traces (ppm) des serpentinites cubaines (n.d. = non déterminé). Les compositions en éléments majeurs ont été réalisées sur spectromètre à fluorescence X à l'Université d'Ottawa (protocole analytique décrit dans [Hattori & Guillot, 2007](#)), tandis que les teneurs en éléments traces ont été mesurées par ICP-MS au LGCA Grenoble (protocole analytique en [annexe I](#)).

Sample	CU 56	CU 62	CU 63	CU 65	CU 69
	<b>Abyssal</b>	<b>Cumulate</b>	<b>Wedge</b>	<b>Abyssal</b>	<b>Cumulate</b>
Element (wt.%)	<a href="#">Hattori &amp; Guillot, 2007</a>				
SiO <sub>2</sub>	38.88	43.52	39.71	41.17	27.76
TiO <sub>2</sub>	0.049	0.017	0.009	0.018	1.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.15	7.68	0.57	3.01	20.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T)	9.15	7.16	8.22	9.74	15.34
MnO	0.096	0.094	0.093	0.121	0.339
MgO	35.42	26.83	36.87	34.04	23.71
CaO	0.104	5.6	0.046	0.084	0.753
Na <sub>2</sub> O	n.d.	0.340	n.d.	n.d.	n.d.
K <sub>2</sub> O	n.d.	0.037	0.001	n.d.	n.d.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.005	0.008	0.008	0.004	0.029
L.O.I.	13.7	8.1	14	12.3	11.9
Element (ppm)					
Co	109	82.1	108	102	55.4
Rb	n.d.	0.304	0.023	n.d.	n.d.
Sr	1.19	22.7	2.56	0.715	9.56
Y	1.21	5.78	0.160	1.34	41.5
Zr	0.436	n.d.	0.143	0.334	38.8
Nb	0.005	0.013	0.004	0.085	0.148
Cs	0.013	0.017	0.011	0.012	0.046
Ba	0.808	1.21	2.59	0.378	0.719
La	0.014	0.071	0.028	0.032	2.60
Ce	0.040	0.360	0.062	0.126	5.62
Pr	0.010	0.099	0.008	0.024	1.14
Nd	0.083	0.746	0.041	0.143	6.49
Sm	0.054	0.395	0.009	0.071	2.94
Eu	0.018	0.064	0.003	0.018	2.71
Gd	0.106	0.661	0.009	0.114	4.63
Tb	0.021	0.136	0.002	0.026	0.904
Dy	0.157	0.934	0.016	0.187	6.05
Ho	0.038	0.203	0.005	0.044	1.35
Er	0.128	0.579	0.016	0.133	3.91
Yb	0.142	0.485	0.030	0.171	3.47
Lu	0.026	0.067	0.006	0.029	0.505
Hf	0.024	0.047	0.003	0.017	1.30
Ta	0.001	0.024	0.000	0.007	0.017
Pb	0.243	0.506	0.725	0.250	0.358
Th	0.007	0.018	0.012	0.028	0.008
U	0.147	0.063	0.018	0.155	0.008

**Table II.1:** Suite.

-chent du champ défini par les dunites. L'ensemble de ces serpentinites dérivent de péridotites réfractaires ayant subi une fusion partielle plus ou moins importante (Al est moyennement incompatible avec les phases minéralogiques du manteau et donc appauvrie lors de la fusion partielle). A l'inverse, les échantillons CU 62 et CU 69 présentent un fort ratio Al/Si suggérant qu'ils dérivent de cumulats ultramafiques.

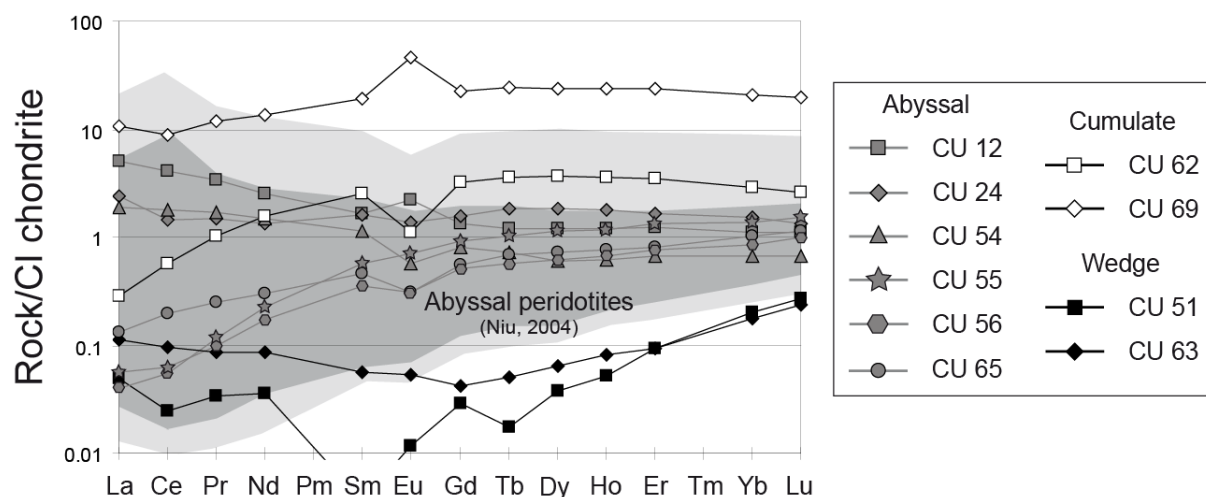
### • *Éléments traces sur roche totale*

Sur la base des trois groupes observés à l'aide des éléments majeurs, le même constat peut être fait à l'aide des éléments traces.

- Le groupe 1 est caractérisé par des spectres de Terres Rares normalisés à la chondrite C1 (McDonough & Sun, 1995 ; Fig. II.8) présentant une géométrie assez plate, au moins au niveau des Terres Rares moyennes à lourdes (0.6 à 1.1 fois la chondrite). Concernant les Terres Rares légères, ces dernières sont appauvries (CU 55, CU 56 et CU 65) ou enrichies (CU 12, CU 24 et CU 54). L'ensemble de ces échantillons recoupe le champ défini par les péridotites abyssales analysées par Niu (2004) (Fig. II.8).

- Le groupe 2 présente des compositions en éléments traces très pauvres ( $<0.1$  fois la chondrite) avec une géométrie de spectre en forme de U ( $3.13 < \text{La}/\text{Sm} < 21.5$  ;  $0.18 < \text{Gd}/\text{Yb} < 0.29$  ; Fig. II.8). Les Terres Rares lourdes sont modérément enrichies comparées aux Terres Rares légères ( $0.36 < \text{La}/\text{Yb} < 0.93$ ).

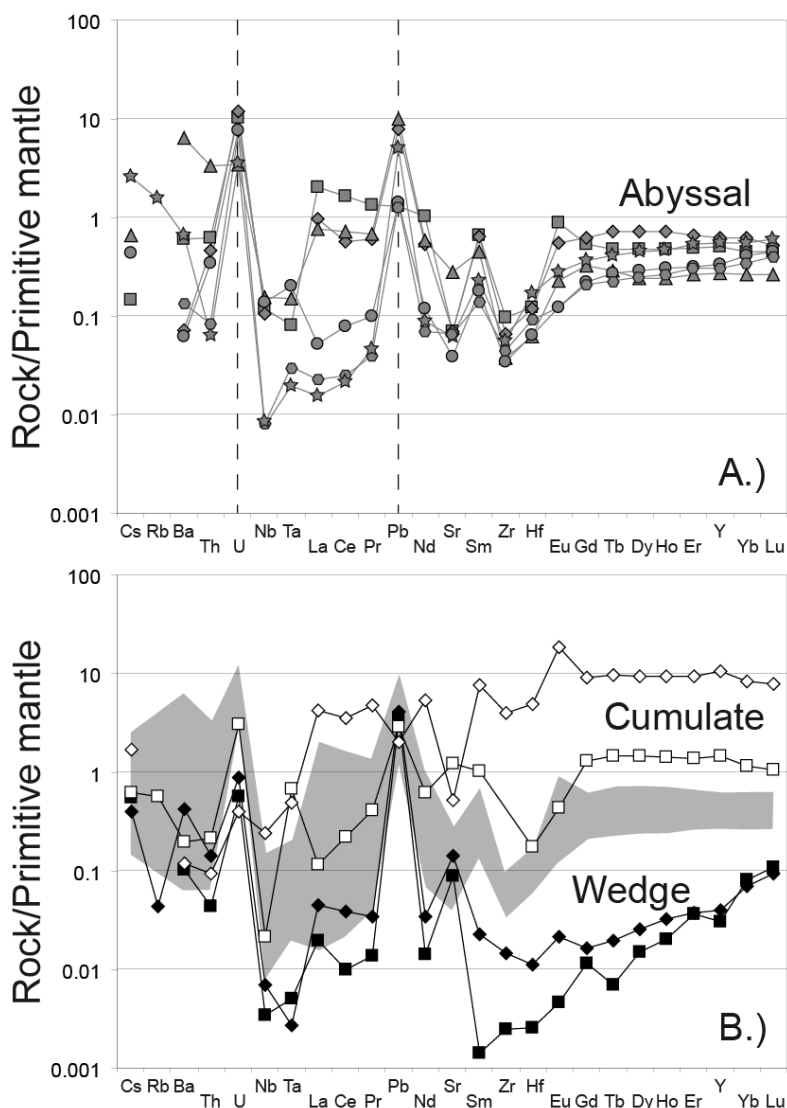
- Le groupe 3 se caractérise par des spectres de Terres Rares enrichis ( $>3$  fois la chondrite pour les Terres Rares moyennes à lourdes). A l'inverse, les Terres Rares légères sont appauvries ( $0.18 < \text{La}/\text{Sm} < 0.88$ ). A noter que l'échantillon CU 69 présente une anomalie



**Figure II.8:** Spectres de Terres Rares normalisés aux chondrites (McDonough & Sun, 1995) des serpentinites provenant de la partie centrale de l'île de Cuba (c.f. localisation des échantillons sur la figure II.3). Le champ gris clair correspond aux spectres des péridotites abyssales étudiées par Niu (2004) ; le champ gris foncé représente les spectres les plus représentés dans les données de Niu (2004).

positive en Eu, tandis que CU 62 a une anomalie négative (Fig. II.8).

Dans un diagramme multi-élémentaire normalisé au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995), tous les échantillons des groupes 1 et 2 sont marqués par des enrichissements en U et Pb (>5 fois le manteau primitif). Cs et Ba sont légèrement enrichis dans les échantillons du groupe 1, tandis que Nb, Ta, Zr et Hf sont relativement appauvris.



**Figure II.9:** Spectres multi-éléments étendus normalisés au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) des serpentinites provenant de la partie centrale de l'île de Cuba (c.f. localisation des échantillons sur la figure II.3). La légende est la même que celle utilisée en figure II.8.

a.) Spectres des échantillons de serpentinites abyssales subduites et exhumées. Noter les forts enrichissements en U et Pb.

b.) Spectres des échantillons de serpentinites issues de l'hydratation du coin mantellique (CU 51 et CU 63) et des cumulats océaniques hydratés (CU 62 et CU 69). Le champ gris représente les serpentinites abyssales de la figure a.

### II.3.) Île d'Hispaniola : République Dominicaine

#### II.3.a.) Contexte géologique de la République Dominicaine

L'île d'Hispaniola (aussi appelée Saint-Domingue ou Haïti) est la deuxième plus grande île des Caraïbes après Cuba. Elle est partagée entre deux pays indépendants, à savoir la République Dominicaine et Haïti. L'île a une superficie de 76 480 km<sup>2</sup>, et mesure environ 650 km d'est en ouest et sa plus grande largeur est d'environ 250 km. L'île est dominée par un ensemble montagneux, d'où son nom Haïti signifiant "terre haute", avec des sommets pouvant dépasser les 3000 m.

La République Dominicaine est située sur la marge nord de la plaque Caraïbes. Elle est principalement couverte de roches sédimentaires allant du Miocène au Quaternaire (Draper & Nagle, 1991). Seulement cinq zones présentent des terrains plus anciens que le milieu de l'Eocène (Fig. II.10) ; ces terrains (Puerto Plata, Pedro Garcia, Palma Picada, Rio San Juan et Samana) sont essentiellement composés de roches magmatiques associées à quelques calcaires et dont la mise en place est reliée à la subduction. Nous nous intéresserons essentiellement au complexe du Rio San Juan par la suite.

Le complexe du Rio San Juan peut être divisé en trois parties du nord au sud : les serpentinites de Gaspar Hernandez, les schistes bleus et éclogites rétrogrades de la partie centrale, puis les gneiss de Cuaba et les gabbros de Rio Boba au sud (Fig. II.11).

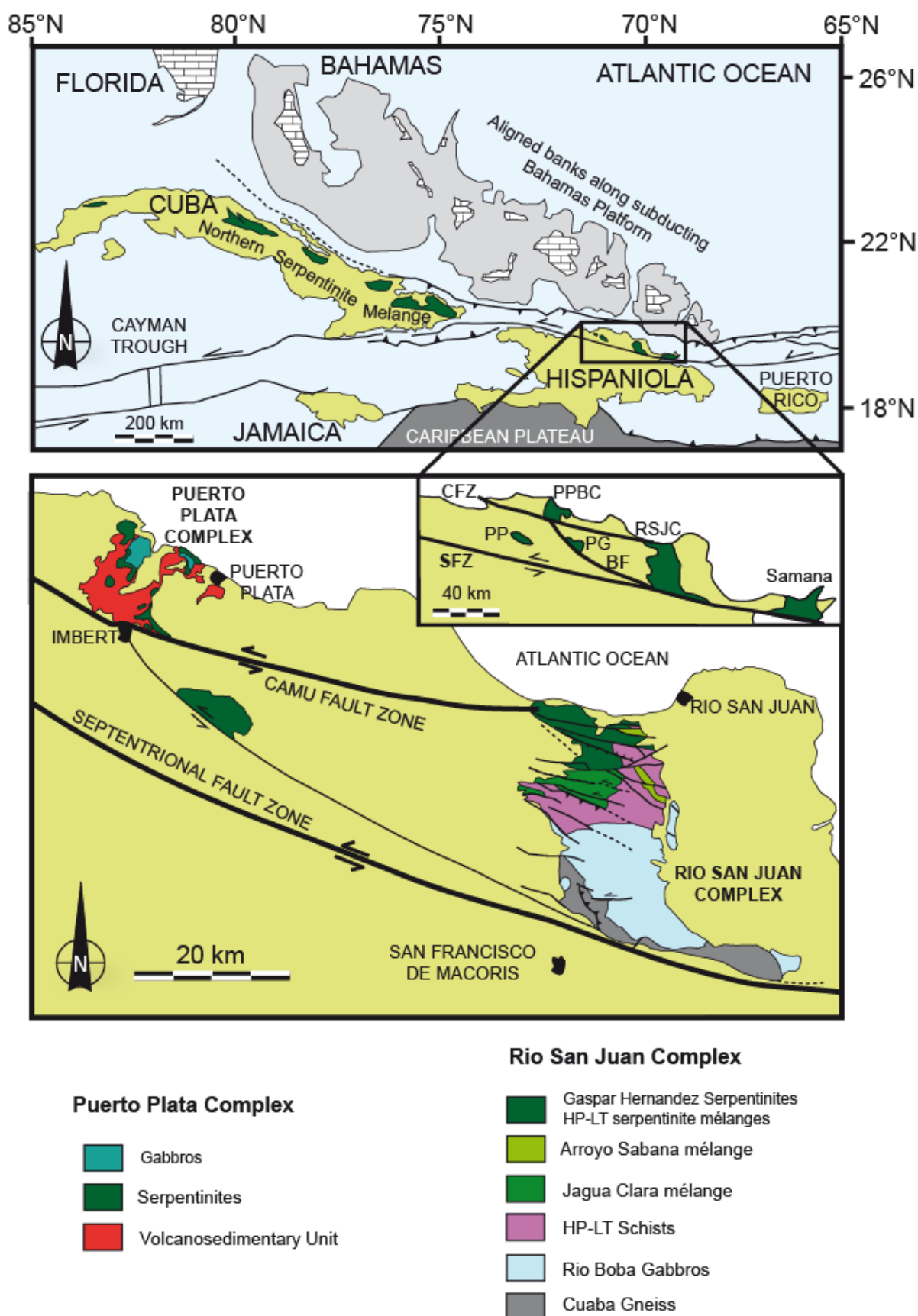
- Les serpentinites affleurant dans la région de Gaspar Hernandez présentent des similitudes en terme de texture, minéralogie et composition chimique avec celles affleurant dans le complexe de Puerto Plata plus à l'est (Saumur *et al.*, 2010).

- La partie centrale du complexe de Rio San Juan est principalement composée de roches métamorphiques de haute pression. Ces roches sont intrudées par deux mélanges serpentiniteux : le mélange de Jagua Clara et le mélange d'Arroyo Sabana (Fig. II.11 bas) présentant des caractéristiques texturales et minéralogiques similaires. Ces serpentinites sont associées à des blocs métriques de schistes bleus, éclogites et roches felsiques métamorphiques alignées suivant une foliation sub-verticale et représentant donc un mélange tectonique. Les schistes bleus sont caractérisés par un pic de métamorphisme vers 17-18 kbars pour 340-380°C, tandis que les éclogites présentent des conditions maximales autour de 23 kbars pour 750°C (Krebs *et al.*, 2008).

- La partie sud du complexe est constituée des gneiss de Cuaba intrudés par les gabbros océaniques de Rio Boba métamorphisés dans les conditions du faciès amphibolites

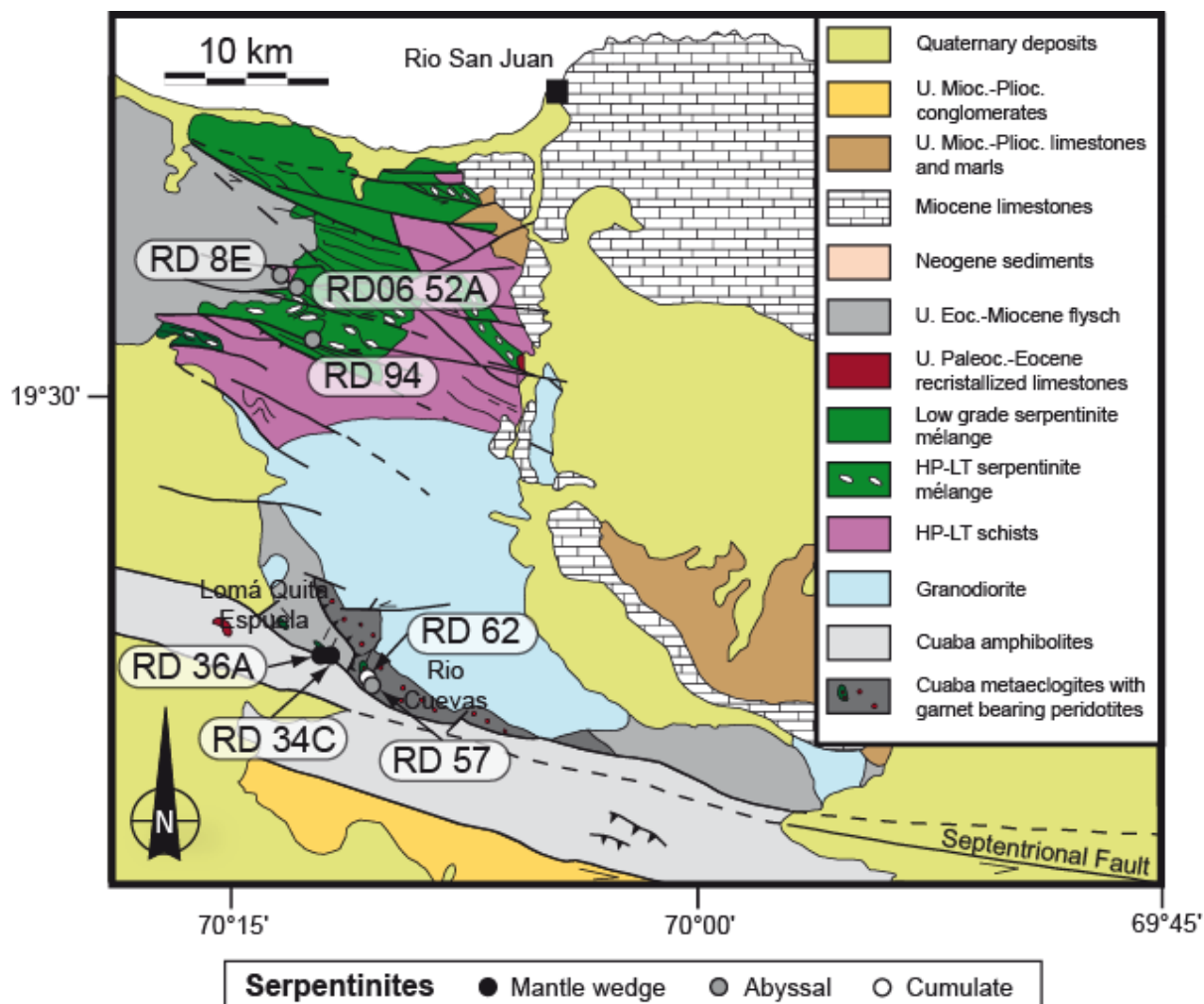
(.../...)





**Figure II.10:** Haut : Carte géologique schématique des Grandes Antilles modifiée d'après Dolan *et al.* (1998). La zone d'étude est indiquée par le carré noir. Bas : Carte géologique de la partie centrale nord de la République Dominicaine. Les positions des deux principales failles de décrochement sont reportées (*Camù Fault Zone* et *Septentrional Fault*

Zone). La géologie simplifiée des deux complexes de Puerto Plata et Rio San Juan est reportée. Ces deux complexes exposent des lithologies dérivant de la subduction du milieu de l'Eocène ([Draper & Nagle, 1991](#)) tandis que le reste de l'île est composé de roches sédimentaires allant de la fin de l'Eocène jusqu'au Quaternaire.



**Figure II.11:** Carte géologique du complexe de Rio San Juan (modifiée d'après [Mann et al., 1991](#) ; [Lewis et al., 1990](#) ; [Pindell & Draper, 1991](#) ; [Draper & Nagle, 1991](#) ; [Abbott et al., 2006](#)) montrant la localisation des échantillons de serpentinites étudiés (rond noir = serpentinites issues du coin mantellique hydraté ; rond gris et blanc = respectivement serpentinites abyssales et cumulats subduits et exhumés). Noter que les échantillons RD 34C et RD 36A proviennent d'une zone proche de la *Septentrional Fault Zone*, tandis que les échantillons RD 57 et RD 62 ont été prélevés le long du Rio Cuevas.

([Abbott et al., 2006](#)). Le complexe gneissique de Cuaba contient des éclogites rétrogrades et des lentilles (100 à 500 m de long) de serpentinites. La foliation des gneiss tourne autour de ces lentilles ce qui suggère que les serpentinites se sont mises en place durant la phase de déformation ductile des gneiss ([Saumur et al., 2010](#)). D'autres serpentinites affleurent sous forme de boudins mesurant au maximum 2 m dans le ruisseau du Rio Cuevas ; elles sont associées avec des boudins d'éclogites et des péridotites à grenats. La source de ces serpentinites n'a pu être identifiée en raison de l'épaisse végétation, cependant, la taille des

blocs et leurs aspects anguleux suggèrent une source proche. Un troisième affleurement de serpentinites massives a été identifié à l'intersection de la zone de faille septentrionale (Septentrional Fault Zone) et de la faille Bajabonico dans la région de Lomá Quita Espuela.

### II.3.b.) Géochimie des serpentinites dominicaines

Trois zones ont été échantillonnées dans la partie nord de la République Dominicaine, plus précisément au niveau du complexe de Rio San Juan : le mélange tectonique HP-BT de Jagua Clara, les intrusions serpentineuses dans les gneiss de Cuaba et les serpentinites exposées le long des failles transformantes (Septentrional Fault Zone) du côté de Lomá Quita Espuela. Une partie de ces serpentinites a été étudiée en détail en terme de minéralogie et géochimie (éléments majeurs sur roche totale) par [Saumur et al. \(2010\)](#).

#### • Localisation des échantillons

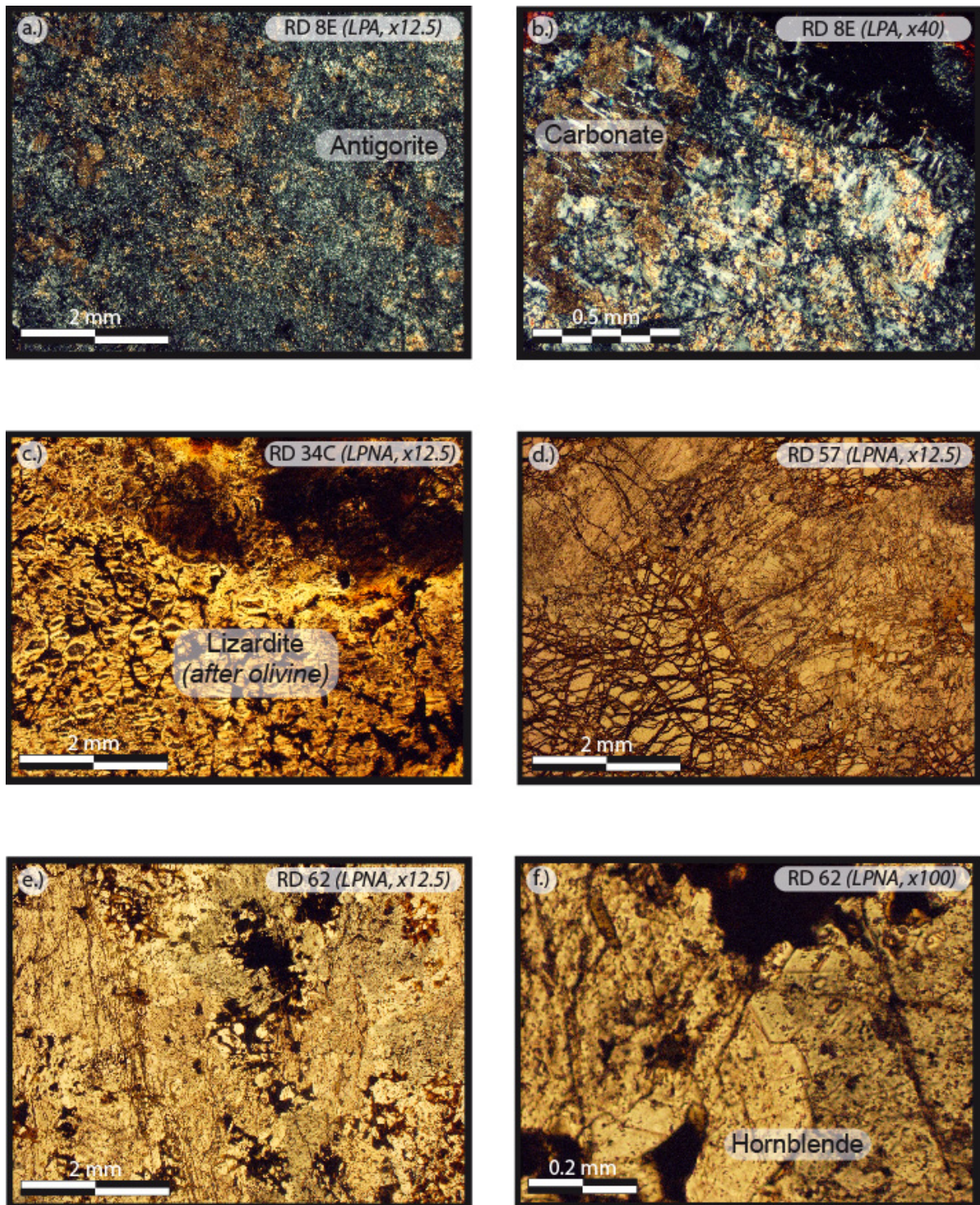
La provenance des échantillons est reportée sur la [figure II.11](#).

Les échantillons RD 8E, RD 94 et RD06 52A proviennent de la zone de mélange HP-BT de Jagua Clara située dans la partie nord du complexe de Rio San Juan. Les échantillons, provenant d'une matrice serpentineuse, sont mélangés tectoniquement sur le terrain avec des blocs de schistes bleus et éclogites. Les échantillons RD 34C et RD 36A ont été collectés dans la partie sud du complexe, à proximité de Lomá Quita Espuela, au niveau de la faille transformante septentrionale. RD 57 et RD 62 proviennent de la rivière Rio Cuevas un peu plus à l'est. Ces deux localités présentent des échantillons plus massifs que ceux prélevés dans le mélange de Jagua Clara. Cependant tous les échantillons sont relativement identiques en apparence et aucun signe ne laisse deviner leurs origines. De plus, les deux échantillons provenant de la zone de faille ne présentent pas de foliation ou texture reliée au décrochement ([Saumur et al., 2010](#)).

#### • Pétrologie et minéralogie

Les échantillons RD 8E, RD 94 et RD06 52A (9.9-12.2 % d'eau) provenant de la zone nord du complexe Rio San Juan sont caractérisés par une minéralogie essentiellement à phases serpentineuses (assemblage à lizardite/antigorite±chrysotile pour RD 94 et antigorite pour RD 8E et RD06 52A). L'antigorite se présente sous la forme de lattes souvent parsemée de micrograins de magnétite ; ces lattes sont pénétratives et effacent totalement la forme et la texture définies par les minéraux primaires. A noter la présence parfois importante de carbonates soit finement intercalés entre les lattes d'antigorite, soit sous forme de veines (.../...)





**Figure II.12:** Microphotographies de lames minces.

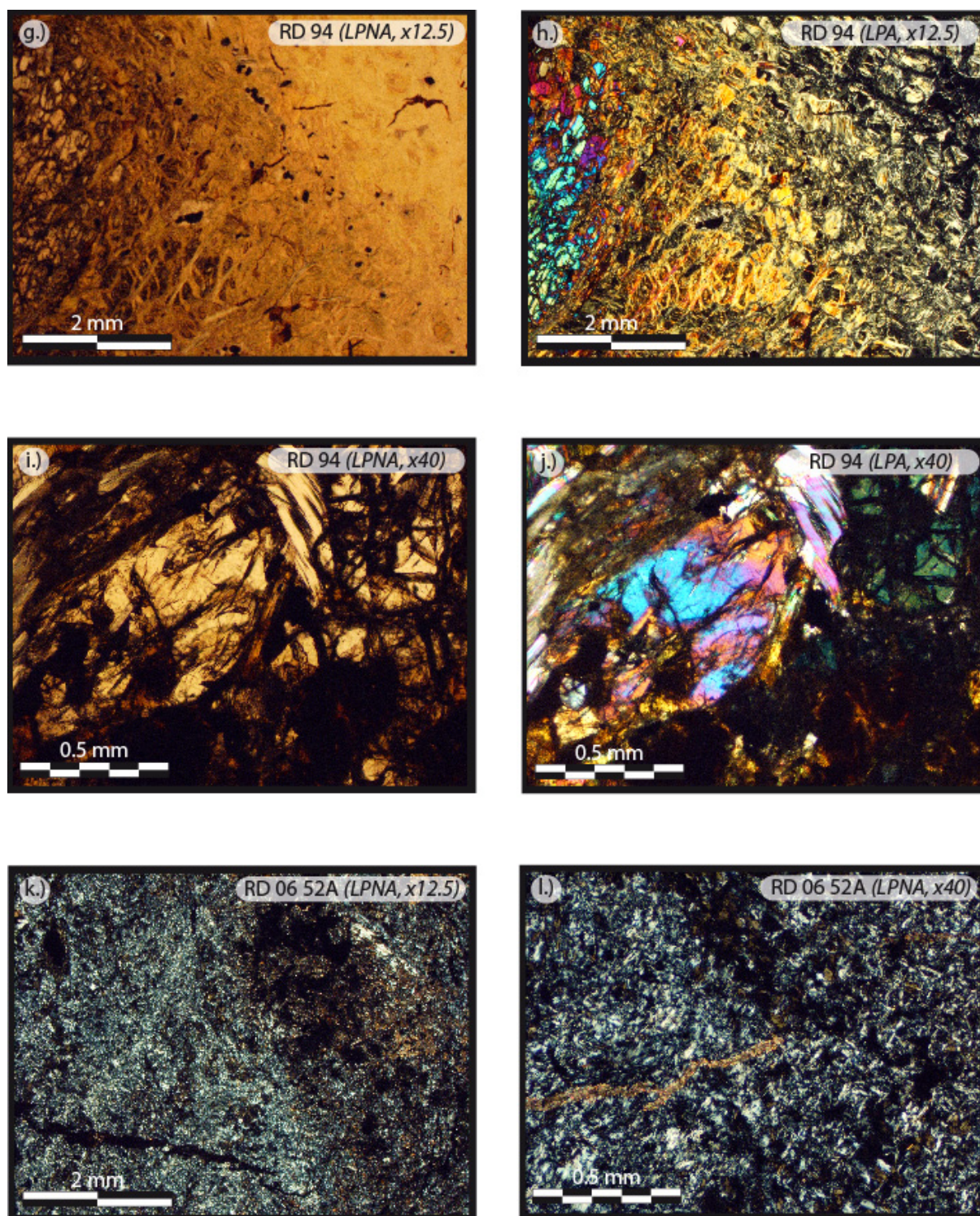
a.) et b.) Photographies de l'échantillon RD 8E en LPA sous un grossissement x 12.5 et x 40, respectivement. Cette serpentinite présente une texture non-pseudomorphique avec un assemblage à antigorite et une présence importante de carbonates.

c.) Photographie de l'échantillon RD 34C en LPNA sous un grossissement x 12.5 montrant une texture pseudomorphique préservant les anciens cœurs d'olivine.

d.) Photographie de l'échantillon RD 57 en LPNA sous un grossissement x 12.5 montrant des olivines et des pyroxènes légèrement serpentinisés.

e.) et f.) Photographies de l'échantillon RD 62 en LPNA sous un grossissement x 12.5 et x 100, respectivement. Ce cumulat hydraté présente des diopsides et des amphiboles (hornblende).



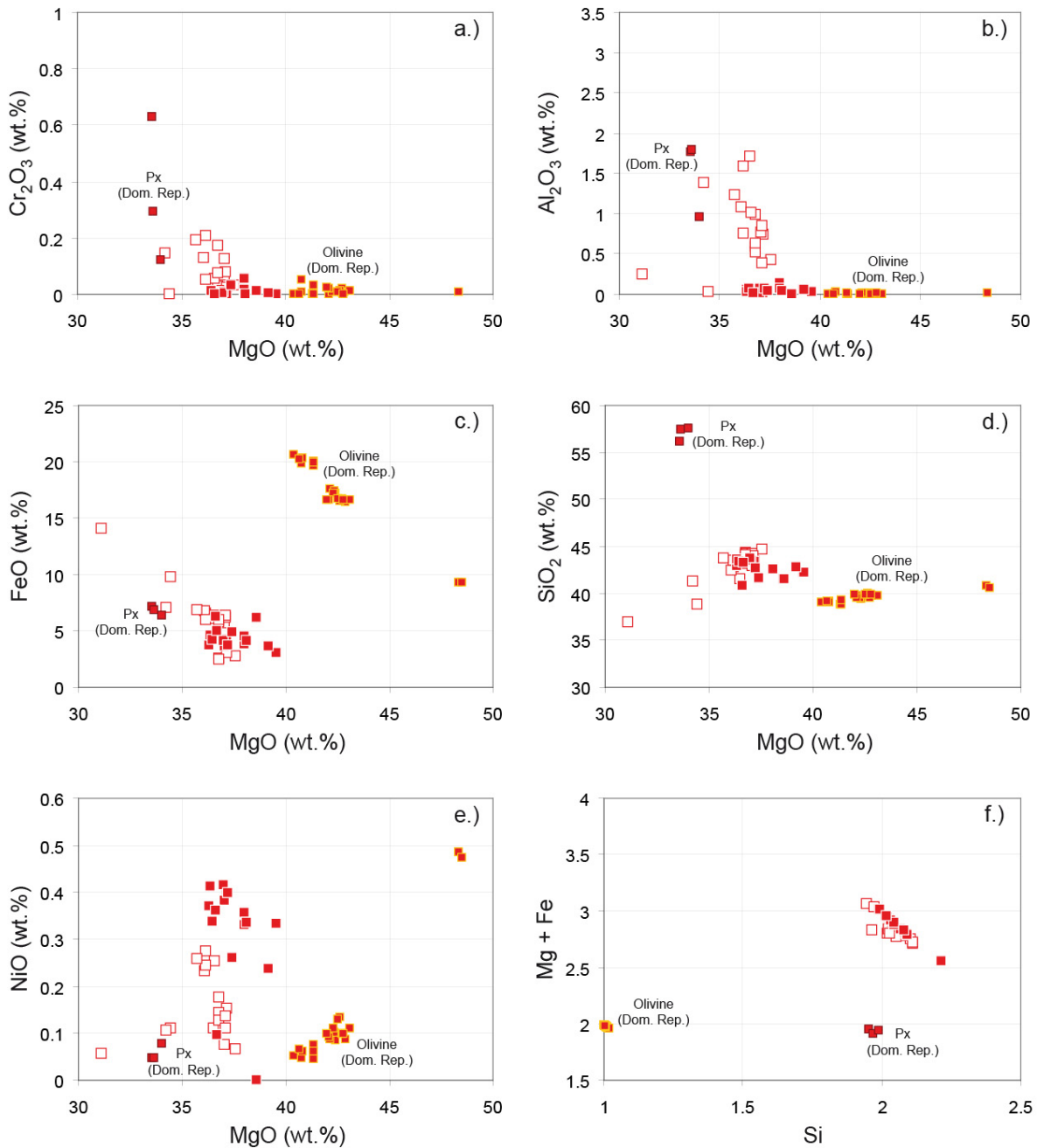


**Figure II.12:** (suite) Microphotographies de lames minces.

g.) et h.) Photographies de l'échantillon RD 94 en LPA et LPNA, respectivement, sous un grossissement x 12.5. Cette serpentinite présente une texture pseudomorphique avec un assemblage à lizardite/chrysotile associé à des olivines et pyroxènes primaires.

i.) et j.) Photographies de l'échantillon RD 94 en LPA et LPNA, respectivement, sous un grossissement x 40. Les parties peu serpentinisées (olivine et pyroxène primaires) présentent un assemblage à chlorite et talc.

k.) et l.) Photographies de l'échantillon RD06 52A en LPNA sous un grossissement x 12.5 et x 40, respectivement. Cette serpentinite présente une texture non-pseudomorphique avec un assemblage à antigorite. On note la présence de carbonates, parfois sous forme de veines.



**Figure II.13:** Variations des teneurs en éléments majeurs (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, SiO<sub>2</sub>, NiO (%) et Mg+Fe) en fonction de MgO (%) pour les minéraux serpentiniteux et phases primaires (olivine et pyroxène) des serpentinites dominicaines. Sont aussi reportées les mesures obtenues sur des serpentinites abyssales (ODP Leg 209, Holes 1268A, 1272A et 1274A : [Moll et al., 2007](#)). La légende est reportée en [Fig. II.5](#).

secondaires ([Fig. II.12a, b, k, l](#)). RD 94 montre des lizardites remplaçant des olivines et présentant une texture pseudomorphique (*mesh* ; [Fig. II.12g, h](#)) ; ces lizardites sont parfois remplacées par des lattes d'antigorite pénétratives ([Saumur et al., 2010](#)). Des reliques d'olivines et pyroxènes, parfois associées à du talc et de la chlorite secondaire, sont encore visibles dans cet échantillon ([Fig. II.12i, j](#)). On notera la présence moins importante dans ces



échantillons de chlorite (clinochlore), édénite, magnésio-hornblende, et d'oxydes (chromite, magnétite).

Les échantillons RD 34C et RD 36A possèdent un assemblage à lizardite et chrysotile développant une texture pseudomorphique (Fig. II.12c), avec de rares orthopyroxènes (enstatite, RD 36A) ou amphiboles (magnésio-hornblende, RD 34C), chlorites, talc et magnétite.

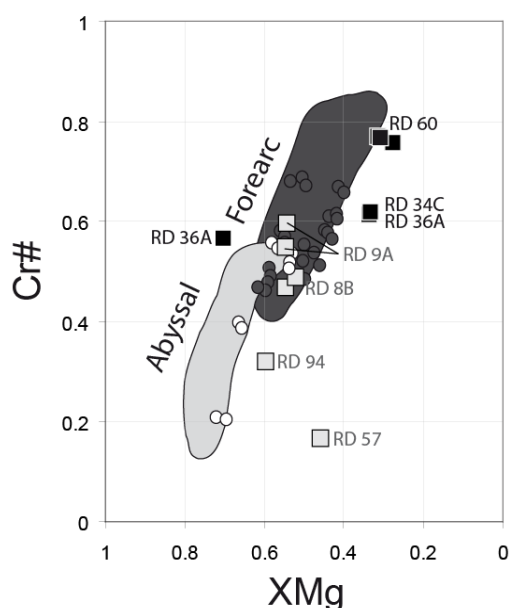
Parmi les échantillons provenant de la rivière Rio Cuevas, RD 57 est une péridotite légèrement hydraté (4.6 % d'eau) tandis que RD 62 représente un cumulat hydraté. RD 57 est principalement composé d'olivine et de diopside primaire présentant une altération en bordure et à l'intergrain (moins de 10% en volume) marquée par de la lizardite, des amphiboles (edenite, magnésio-hornblende) et du clinochlore (Fig II.12d). RD 62 est quant à lui principalement composé de diopside primaire et d'hornblende (Fig. II.12e, f).

### - Analyses minéralogiques

Tout comme les serpentinites cubaines (Fig. II.5), les serpentines dominicaines présentent une forte variabilité de composition en éléments majeurs (Fig. II.13) reflétant les variations géochimiques des minéraux primaires. Les serpentines dérivant d'olivines sont en moyenne enrichies en MgO (36.33-39.57%) et NiO (0.10-0.41% ; Fig. II.13e), tandis que les serpentines issues de pyroxènes primaires sont enrichies en  $Al_2O_3$  (0.03-1.71%) et  $Cr_2O_3$  (0.01-0.20%)

Les olivines analysées dans RD 94 sont riches en forstérite (Fo = 90 ; MgO  $\approx$  48.4%, FeO  $\approx$  9.3%), tandis que les olivines provenant de DR 57 sont moins riches (Fo = 81 ; MgO  $\approx$  42.5%, FeO  $\approx$  17%). Les orthopyroxènes primaires observés dans l'échantillon RD 36A ont

(.../...)



**Figure II.14:** Diagramme Cr# versus XMg pour les cœurs de chromites.

[Cr# =  $Cr/(Cr + Al)$  et  $XMg = Mg/(Mg + Fe^{2+})$ ]

Le champ gris clair est défini par les spinelles provenant de péridotites abyssales (Dick & Bullen, 1984), tandis que le champ gris foncé représente les compositions de spinelles chromifères provenant de péridotites serpentinisées (forearc) exhumées au niveau de l'avant arc des Mariannes (Ishii *et al.*, 1992). Sont aussi reportées les compositions des chromites dominicaines analysées par Saumur *et al.* (2010) dérivant de péridotites abyssales serpentinisées (rond blanc) ou de péridotites du coin mantellique hydratée (rond gris foncé).

Les carrés noirs font référence aux serpentinites issues de l'hydratation du coin mantellique (RD 34C, RD 36A, RD 60), tandis que les carrés gris représentent des serpentinites abyssales subduites et exhumées (RD 8, RD 9, RD 57, RD 94).

Sample	RD 8E	RD 34C	RD 36A	RD 57
	Abyssal	Wedge	Wedge	Abyssal
Element (wt.%)				
SiO <sub>2</sub>	39.30	39.84	40.84	41.18
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.021	0.022	0.077
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.60	0.70	0.69	1.63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T)	10.03	8.75	8.60	13.25
MnO	0.060	0.118	0.086	0.189
MgO	37.00	38.02	37.25	32.89
CaO	0.06	0.48	0.39	6.51
Na <sub>2</sub> O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K <sub>2</sub> O	n.d.	n.d.	0.001	0.024
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.010	0.010	0.010	0.010
L.O.I.	12.7	13.1	13.6	4.6
Element (ppm)				
Co	109	123	-	129
Rb	0.04	0.09	-	0.59
Sr	15.99	16.46	-	16.64
Y	0.964	0.279	-	1.061
Zr	0.285	0.239	-	0.433
Nb	n.d.	n.d.	-	0.006
Cs	0.012	0.077	-	0.036
Ba	0.441	22.112	-	11.672
La	0.0188	0.1590	-	0.0429
Ce	0.0932	0.3994	-	0.1210
Pr	0.0218	0.0508	-	0.0236
Nd	0.1546	0.2158	-	0.1667
Sm	0.0718	0.0478	-	0.0878
Eu	0.0195	0.0181	-	0.0500
Gd	0.1331	0.0557	-	0.1691
Tb	0.0263	0.0080	-	0.0303
Dy	0.1954	0.0473	-	0.2266
Ho	0.0430	0.0099	-	0.0474
Er	0.1252	0.0339	-	0.1338
Yb	0.1284	0.0461	-	0.1167
Lu	0.0228	0.0096	-	0.0201
Hf	0.0244	0.0051	-	0.0204
Ta	n.d.	0.0030	-	0.0002
Pb	1.360	0.810	-	0.884
Th	0.002	0.061	-	0.002
U	0.019	0.041	-	0.008

**Table II.2:** Composition en éléments majeurs (%) et traces (ppm) des serpentinites dominicaines (n.d. = non déterminé). Les compositions en éléments majeurs ont été réalisées sur spectromètre à fluorescence X à l'Université d'Ottawa (Saumur *et al.*, 2010), tandis que les teneurs en éléments traces ont été mesurées par HR-ICP-MS à Géosciences Montpellier (protocole analytique en annexe I). L'analyse en éléments traces de l'échantillon RD 62 a été réalisé à l'Université d'Ottawa (protocole analytique décrit dans Hattori & Guillot, 2007).

Sample	RD 62	RD 94	RD 06 52A
	Cumulate	Abyssal	Abyssal
Element (wt.%)			
SiO <sub>2</sub>	43.68	44.72	42.31
TiO <sub>2</sub>	0.608	0.047	0.108
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.36	2.51	1.16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T)	10.67	8.14	9.89
MnO	0.182	0.119	0.120
MgO	15.95	34.98	33.94
CaO	11.97	0.18	3.19
Na <sub>2</sub> O	0.87	n.d.	n.d.
K <sub>2</sub> O	0.329	n.d.	0.003
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.100	0.020	0.010
L.O.I.	1.5	10.0	9.9
Element (ppm)	(Ottawa)		
Co	75	105	133
Rb	11	0.08	0.04
Sr	153	3.84	5.73
Y	17	1.680	1.683
Zr	39	0.591	1.600
Nb	1.0	0.029	0.010
Cs	n.d.	0.088	0.008
Ba	173	16.488	1.706
La	4	0.4027	0.0540
Ce	n.d.	0.1608	0.1472
Pr	n.d.	0.0930	0.0382
Nd	2	0.4725	0.2808
Sm	n.d.	0.1025	0.1357
Eu	n.d.	0.0373	0.0580
Gd	n.d.	0.1866	0.2281
Tb	n.d.	0.0259	0.0438
Dy	n.d.	0.1631	0.3256
Ho	n.d.	0.0370	0.0714
Er	n.d.	0.1110	0.2044
Yb	n.d.	0.1090	0.2074
Lu	n.d.	0.0242	0.0338
Hf	n.d.	0.0214	0.0757
Ta	n.d.	0.0014	0.0009
Pb	9	0.331	0.063
Th	6	0.011	0.002
U	3	0.009	0.042

**Table II.2:** Suite.

des compositions d'enstatite ( $\text{MgO} \approx 33.6\%$ ,  $\text{FeO} \approx 7\%$ ), tandis que dans les échantillons RD 57 et RD 62 on observe essentiellement des clinopyroxènes (diopside ;  $\text{MgO} \approx 16\%$ ,  $\text{FeO} \approx 3.5\%$ ,  $\text{CaO} \approx 24.5\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2\%$ ).

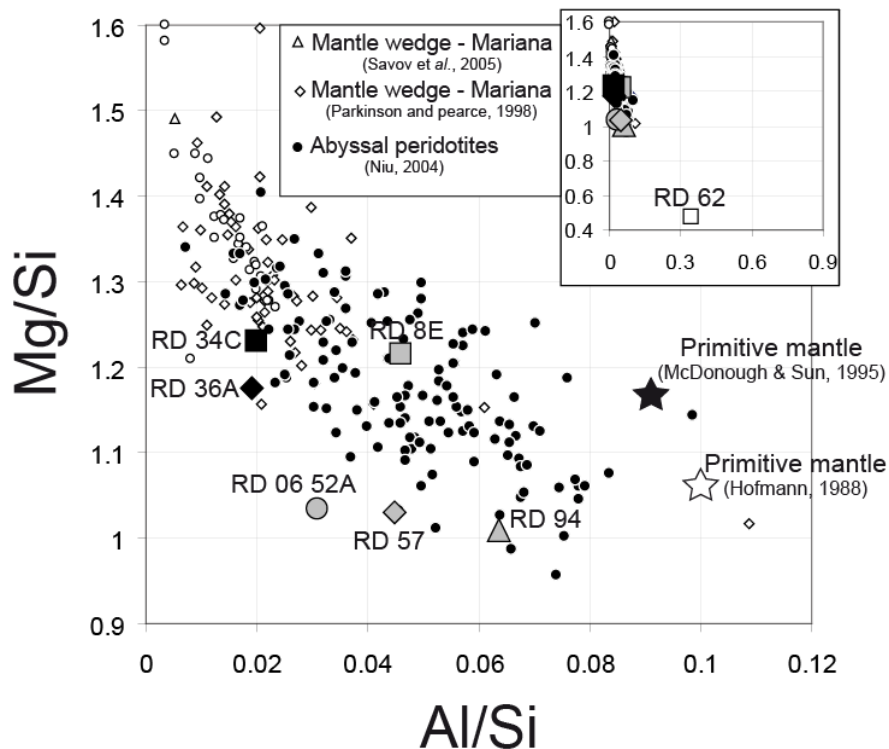
Quelques cœurs de chromites, interprétés comme étant primaires, ont aussi été analysés au cours de cette étude. Ces nouvelles mesures viennent compléter celles réalisées par [Saumur et al. \(2010\)](#). Deux groupes peuvent être distingués sur la base des rapports  $\text{Cr\#}$  [ $\text{Cr\#} = \text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$ ] et  $\text{XMg}$  [ $\text{XMg} = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ ] des chromites ([Fig. II.14](#)). Ainsi les cœurs de chromites des échantillons RD 8, RD 9, RD 57 et RD 94 présentent des  $\text{Cr\#}$  variant de 0.16 à 0.59 et des  $\text{XMg}$  compris entre 0.48 et 0.60. Ces échantillons présentent la même gamme de variation en  $\text{Cr\#}$  que ceux définis par [Dick & Bullen \(1984\)](#) pour les péridotites abyssales ([Fig. II.14](#)). A l'inverse, les chromites des échantillons RD 34C et RD 36A présentent de plus fortes teneurs en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  indiquant une nature plus réfractaire du protolithe ( $0.57 < \text{Cr\#} < 0.62$ ,  $0.33 < \text{XMg} < 0.70$ ). Ces dernières sont proches du champ défini par les spinelles chromifères des péridotites serpentinisées issues du coin mantellique des Mariannes ([Ishii et al., 1992](#)).

### • *Éléments majeurs sur roche totale*

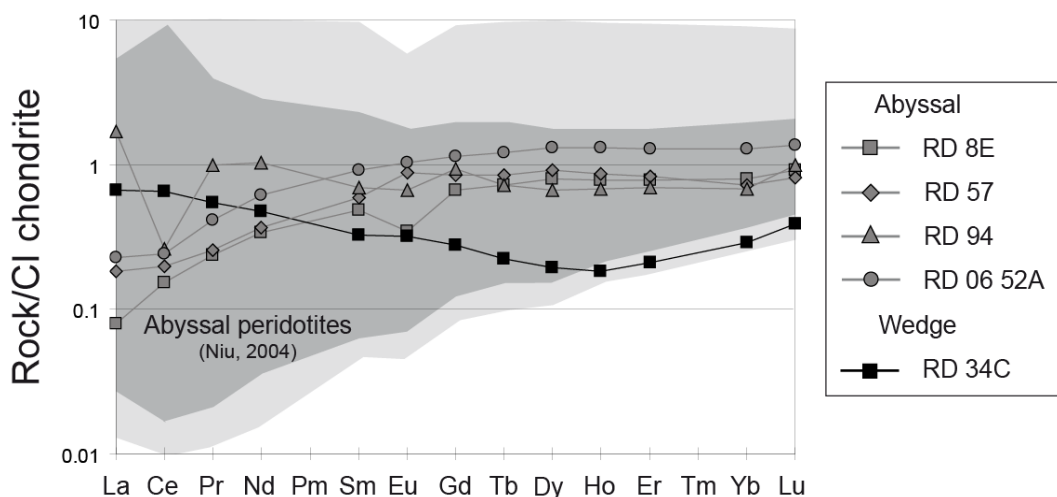
Tout comme pour les échantillons cubains, trois groupes peuvent aussi être distingués dans les serpentinites dominicaines sur la base des concentrations en  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le premier groupe (RD 8E, RD 57, RD 94 et RD06 52A) se caractérise par des concentrations moyennes en  $\text{MgO}$  (32.89-37%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (8.14-10.03% ; 13.25% pour RD 57), et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1.16-2.51%). Un second groupe constitué des échantillons RD 34C et RD 36A présente des concentrations quasiment identiques en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (8.60-8.75%), mais est légèrement enrichi en  $\text{MgO}$  (37.25-38.02%) et appauvri en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\approx 0.70\%$ ). Le dernier groupe représenté par l'échantillon RD 62 est beaucoup moins enrichi en  $\text{MgO}$  (15.95%), légèrement enrichi en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (10.67%) et très enrichi en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (13.36%) comparé aux groupes 1 et 2.

En reportant l'ensemble de ces échantillons dans un diagramme  $\text{Mg/Si}$  vs  $\text{Al/Si}$  ([Fig. II.15](#)), on s'aperçoit que l'ensemble des échantillons, à l'exception de RD 62, sont appauvris par comparaison aux valeurs du manteau primitif ([Hofmann, 1988](#) ; [McDonough & Sun, 1995](#)). Ces serpentinites dérivent donc probablement de péridotites réfractaires appauvries par des épisodes antérieurs de fusion partielle. Les échantillons du groupe 1 recoupent le champ défini par les péridotites abyssales de nature harzburgitique ([Niu, 2004](#)), tandis que les échantillons du groupe 2 sont à rapproché du champ défini par les péridotites à tendance dunitique provenant du coin mantellique d'avant-arc des Mariannes ([Parkinson & Pearce,](#)

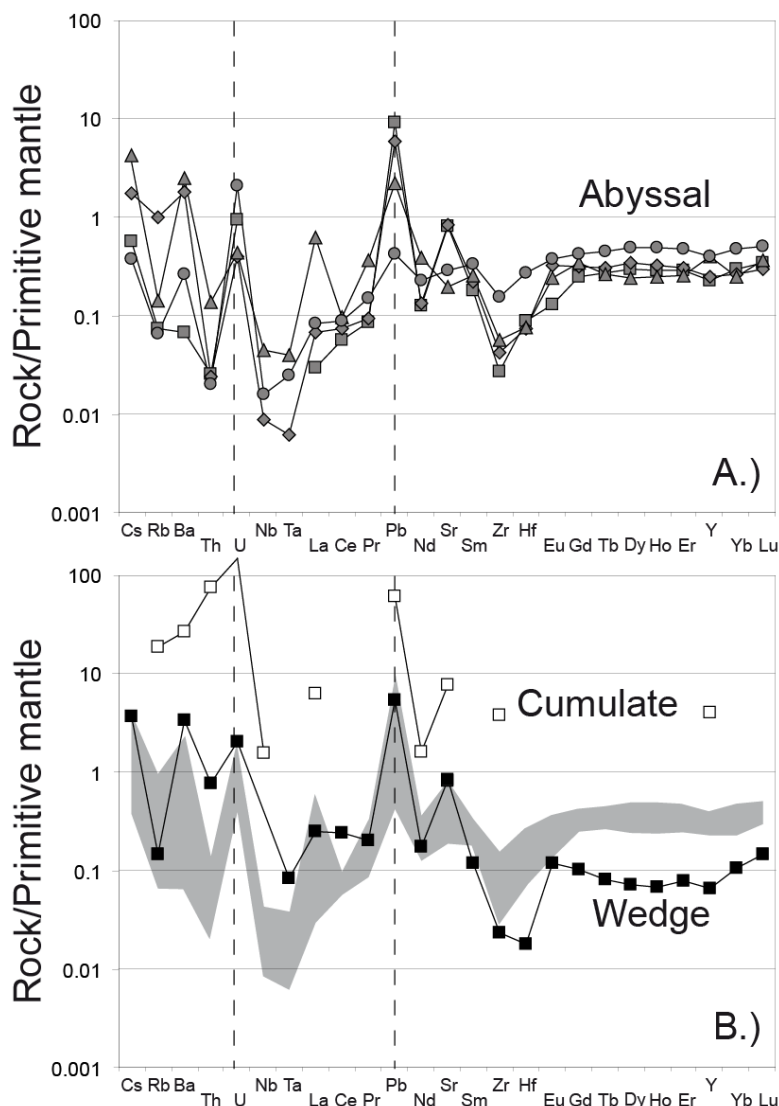
1995 ; Savov *et al.*, 2005). L'échantillon RD 62 est clairement enrichi comparé aux valeurs du manteau primitif et représente de toute évidence un cumulat ultramafique hydraté.



**Figure II.15:** Diagramme Mg/Si vs Al/Si pour les serpentinites cubaines. Les valeurs du manteau primitif estimées par Hofmann (1988) et McDonough & Sun (1995) sont respectivement représentées par une étoile blanche et grise. Les données obtenues sur des serpentinites issues du coin mantellique des Mariannes (Savov *et al.*, 2005 = triangle blanc ; Parkinson & Pearce, 1995 = losange blanc) et sur des péridotites abyssales (Niu, 2004 = rond noir) sont aussi reportées à titre de comparaison. Voir discussion dans le texte.



**Figure II.16:** Spectres de Terres Rares normalisés aux chondrites (McDonough & Sun, 1995) des serpentinites provenant du complexe Rio San Juan (République Dominicaine ; c.f. localisation des échantillons sur la figure II.3). Le champ gris clair correspond aux spectres des péridotites abyssales étudiées par Niu (2004) ; le champ gris foncé représente les spectres les plus représentés dans les données de Niu (2004).



**Figure II.17:** Spectres multi-éléments étendus normalisés au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) des serpentinites provenant du complexe Rio San Juan (République Dominicaine ; c.f. localisation des échantillons sur la figure II.11). La légende est la même que celle utilisée en figure II.16.

a.) Spectres des échantillons de serpentinites abyssales subduites et exhumées. Noter les forts enrichissements en U et Pb.  
 b.) Spectres des échantillons de serpentinites issues de l'hydratation du coin mantellique (RD 34C) et de cumulat océanique hydraté (RD 62). Le champ gris représente les serpentinites abyssales de la figure a.

### • *Éléments traces sur roche totale*

Les trois groupes distingués à l'aide des éléments majeurs sont aussi bien individualisés à l'aide des éléments traces. Ainsi chacun des groupes présente les caractéristiques suivantes :

- Le groupe 1 présente des spectres de Terres Rares normalisés à la chondrite C1 (McDonough & Sun, 1995 ; Fig. II.16) avec une géométrie relativement plate pour ce qui est des Terres Rares moyennes à lourdes (0.6 à 1.3 fois la chondrite). Les Terres Rares légères



sont appauvries ( $0.26 < \text{La/Sm} < 0.49$ ), à l'exception du spectre RD 94 qui présente un léger enrichissement en ces éléments (exception faite du Ce). Tout comme les échantillons du groupe 1 de Cuba, ces quatre serpentinites présentent les mêmes caractéristiques que les péridotites abyssales analysées par [Niu \(2004\)](#).

- Le groupe 2, représenté par l'échantillon RD 34C, présente un spectre relativement appauvri et concave vers le haut ( $\text{La/Sm} \approx 3.33$  ;  $\text{Gd/Yb} \approx 1.21$  ; [Fig. II.16](#)). Les Terres Rares légères sont légèrement enrichies comparées aux Terres Rares lourdes ( $\text{La/Yb} \approx 3.45$ ).

- RD 62 (groupe3) n'a pu être analysé convenablement en terme de Terres Rares à l'Université d'Ottawa en raison d'une limite de détection trop importante. Néanmoins, concernant les autres éléments traces qui ont pu être analysés, cet échantillon est clairement enrichi comparé aux groupes 1 et 2 ([Fig. II.17b](#)).

Dans un diagramme multi-élémentaire normalisé au manteau primitif ([McDonough & Sun, 1995](#) ; [Fig. II.17](#)), tous les échantillons sont marqués par des enrichissements en U et Pb. En parallèle Cs, Ba, et dans une moindre mesure Sr sont légèrement enrichis dans les échantillons du groupe 1, tandis que Nb, Ta, Zr et Hf sont relativement appauvris. RD 34C présente un net appauvrissement en Zr et Hf.

### **II.4.) Exemples de serpentinites abyssales subduites et exhumées et de zone de mélange à l'interface plaque subduite/coin mantellique**

Les serpentinites cubaines et dominicaines ont été étudiées sous de nombreux aspects structuraux, pétrologiques et géochimiques ([Auzende et al., 2002](#) ; [Hattori & Guillot, 2003, 2007](#) ; [Saumur et al., 2010](#) ; [cette étude](#)) permettant ainsi de bien définir leur contexte de formation.

♦ Les échantillons cubains sont pour la plupart associés avec des roches métamorphiques allant des faciès schistes verts (CU 69) à éclogitiques (CU 12, CU 24, CU 65, CU 54, CU 55, CU 56, CU 62). En parallèle, deux échantillons (CU 51 et CU 63) proviennent de la zone de contact tectonique entre la zone de Zaza et la base de l'arc Crétacé.

Dans le cas de la République Dominicaine, la majorité des échantillons est aussi associé avec des roches métamorphiques (schistes bleus à éclogites). On notera juste la présence de deux échantillons (RD 34C et RD 36A) prélevés le long d'une des deux principales failles transformantes (*Septentrional Fault Zone*) recoupant le complexe Rio San Juan.

♦ Il est possible de se faire une idée de la nature des protolithes des serpentinites grâce à plusieurs paramètres. Les cœurs de chromites permettent de définir la nature enrichie ou appauvrie du protolithe. Seuls deux échantillons (CU 51 et CU 63) dans le cas des serpentinites cubaines présentent des chromites exploitables. Ces dernières présentent des Cr# allant de 0.42 à 0.56 ([Hattori & Guillot, 2007](#)). Ces échantillons recoupent les champs des péridotites d'arrière-arc peu réfractaires et des péridotites abyssales réfractaires ([Hattori & Guillot, 2007](#)).

Sur la base des teneurs en éléments majeurs et traces, trois groupes ont pu être distingués dans les serpentinites cubaines. [Hattori & Guillot \(2007\)](#) ont interprété les échantillons à fortes teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et CaO (groupe 2 ; CU 62 et CU 69) comme étant des cumulats ultramafiques océaniques. Associées à ces cumulats océaniques, mais aussi à des basaltes et gabbros océaniques métamorphisés ([Auzende et al., 2002](#) ; [Hattori & Guillot, 2007](#)), les serpentinites du groupe 1 ont été définies comme étant des péridotites abyssales hydratées. Elles présentent des rapports Mg/Si et Al/Si témoignant d'un protolithe à tendance harzburgitique. [Auzende et al. \(2002\)](#) a observé sur ces échantillons par spectrométrie micro-Raman un assemblage primaire et principal à lizardite et chrysotile

parfois recoupé par de l'antigorite tardive. Cette observation est en accord avec une serpentinisation abyssale à basse température sur le fond océanique, suivi par la formation d'antigorite à plus haute pression lors de la subduction. Deux autres échantillons sont nettement différents (CU 51 et CU 63). Ils présentent de faibles rapports Al/Si. Ces deux échantillons, comme indiqué par la composition de leurs spinelles, dérivent de protolithe relativement appauvri. Les données en Terres Rares acquises durant ce travail confirment la nature appauvrie des échantillons CU 51 et CU 63, attestant d'un protolithe ultramafique dérivant du coin mantellique. Cette interprétation est cohérente avec la chime des chromites.

Du côté de la République Dominicaine, [Saumur et al. \(2010\)](#) ont réalisé une étude systématique des chromites présentes au sein des serpentinites et observent deux tendances distinctes confirmant nos observations ([Fig. II.14](#)). Les cœurs de chromites des serpentinites provenant de la zone nord du complexe de Rio San Juan recoupent le champ des péridotites abyssales dans un diagramme XMg *versus* Cr# ( $0.20 < \text{Cr\#} < 0.53$ ). De rares échantillons présentent des chromites avec des  $\text{YFe}^{3+}$  plus élevés ( $\text{YFe}^{3+} = \text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Cr} + \text{Al})$ ) et ont été interprétés comme dérivant de péridotites abyssales riches en plagioclase. A l'inverse, les échantillons prélevés sur les zones de failles transformantes présentent des Cr# (0.47-0.69) et XMg (0.50-0.62) modérés à forts, rejoignant nos observations sur les échantillons RD 34C et RD 36A. L'ensemble de ces échantillons recoupe le champ des péridotites d'avant-arc dans un diagramme XMg *versus* Cr# ([Fig. II.14](#)) et a été interprété comme étant des serpentinites dérivant du coin mantellique. Toutefois, [Saumur et al. \(2010\)](#) ont observé deux tendances distinctes sur la base des XMg : les échantillons provenant de la *Septentrional Fault Zone* ont des chromites plus riches en  $\text{YFe}_{3+}$  comparés aux chromites des serpentinites provenant de la *Camu Fault Zone*.

Comme nous l'avons vu précédemment, différents groupes peuvent être distingués à l'aide des éléments majeurs et traces dans les serpentinites dominicaines. Les mêmes conclusions ont été faites par [Saumur et al. \(2010\)](#) qui distinguent un premier groupe avec des compositions plutôt réfractaires avec de faibles concentrations en éléments peu mobiles (Al, Ti et V) et de fortes concentrations en éléments réfractaires ( $\text{Ni} > 2000\text{ppm}$  ;  $\text{Cr} > 2200\text{ppm}$ ). Les protolithes de ces serpentinites sont des harzburgites ou dunites ; ces serpentinites ont été interprétées comme dérivant de péridotites abyssales (cf discussion [Saumur et al., 2010](#)) confirmant les résultats acquis sur les chromites.

En parallèle les échantillons provenant des failles transformantes présentent des compositions plus réfractaires comme indiqué par leurs chromites, mais aussi par leurs concentrations plus fortes MgO et plus faibles en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comparées aux serpentinites abyssales. Ainsi, les serpentinites prélevées au niveau des failles transformantes représentent des serpentinites faisant suite à l'hydratation du coin mantellique. L'ensemble

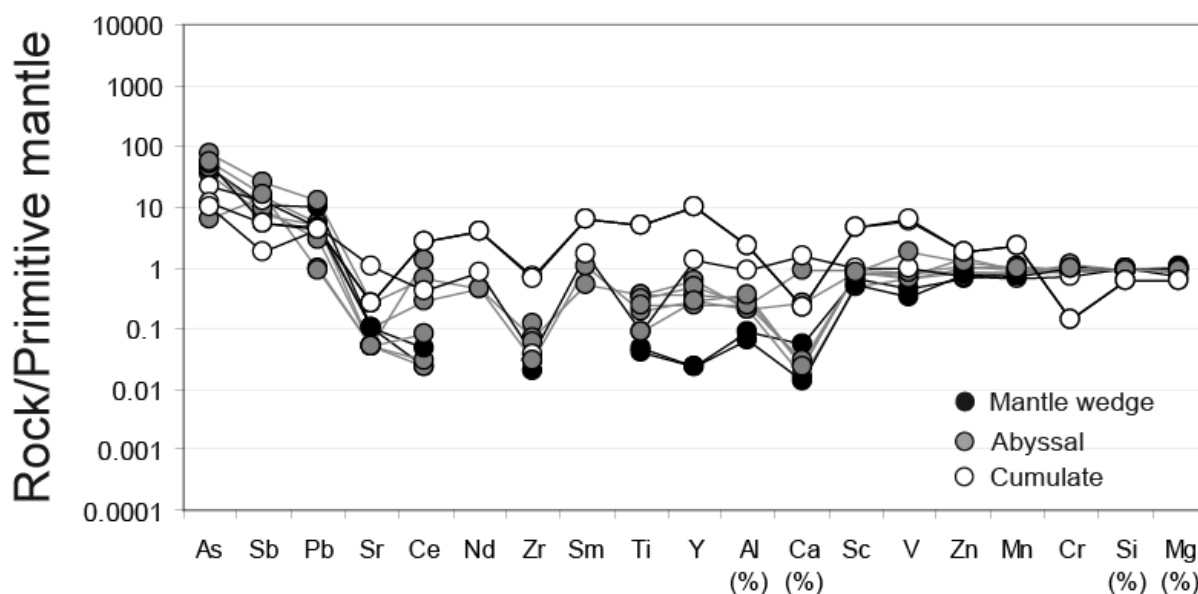
de ces observations trouve confirmation avec nos nouvelles données en éléments traces, notamment en Terres Rares, acquises au cours de cette étude.

♦ [Hattori and Guillot \(2007\)](#) ont déduit le contexte d'hydratation à partir de la nature des péridotites dans le cas des serpentinites cubaines. Ces auteurs se sont basés sur les isotopes du Strontium afin de démontrer que la source principale d'hydratation des péridotites abyssales est l'eau de mer. Cette hypothèse est supportée par les forts rapports en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  présentés par les serpentinites comparés aux valeurs du manteau supérieur. De plus, Hattori & Guillot (2007) montrent que ce rapport isotopique est similaire aux valeurs marines actuelles. Sachant que le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de l'eau de mer à la limite Paléocène/Eocène était plus faible qu'aujourd'hui ([McArthur et al., 2001](#)), un fort rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dans les serpentinites a été interprété comme indiquant une contribution importante de sédiments lors de l'altération et de l'hydratation par de l'eau de mer.

Les serpentinites de coin mantellique, quant à elles, font suite à l'hydratation de péridotites du coin mantellique par les fluides relâchés depuis le panneau plongeant. [Saumur et al. \(2010\)](#), sur la base de leurs observations pétrographiques, proposent que les serpentinites des failles transformantes issues du coin mantellique soient hydratées à faible profondeur. En effet, ces échantillons sont principalement dominés par de la lizardite qui est stable jusqu'à 300°C environ ([O'Hanley, 1996](#) ; [Evans, 2004](#)). En considérant un géotherme de l'ordre de 8°C/km dans cette zone de subduction ([Zack et al., 2004](#) ; [Escuder-Viruete & Pérez-Estaún, 2006](#)), les auteurs estiment une profondeur maximale pour l'hydratation du coin mantellique proche de 35 km.

♦ L'ensemble des serpentinites cubaines est caractérisé par de fortes concentrations en éléments mobiles dans les fluides, plus principalement en As, Sb et Pb ([Fig. II.18](#)). Ces enrichissements sont essentiellement dus à l'eau de mer à l'origine de la serpentinitisation. On notera que ces enrichissements sont loin d'être aussi importants que ceux observés sur les serpentinites du Tso Moriri ([chapitre II.7](#)). Ainsi [Hattori & Guillot \(2003\)](#) expliquent cette différence par des rapports fluides/roches plus importants dans le cas des serpentinites abyssales aboutissant à un enrichissement modéré en éléments mobiles.

Les serpentinites formées en contexte océanique sont généralement caractérisées par de fortes quantités en sulfures s'expliquant par la réduction de  $\text{SO}_4^{2-}$  en  $\text{S}^{2-}$  durant la serpentinitisation ([Alt & Shanks, 2003](#)) ; néanmoins les serpentinites cubaines présentent de faibles concentrations en sulfures. [Hattori & Guillot \(2007\)](#) proposent que cette diminution en sulfures signe la subduction des serpentinites. Ces sulfures, essentiellement de la pyrrhotite et pentlandite, auraient été décomposés ou dissous par les fluides chauds relâchés depuis le panneau plongeant et percolant à travers les serpentinites associées.



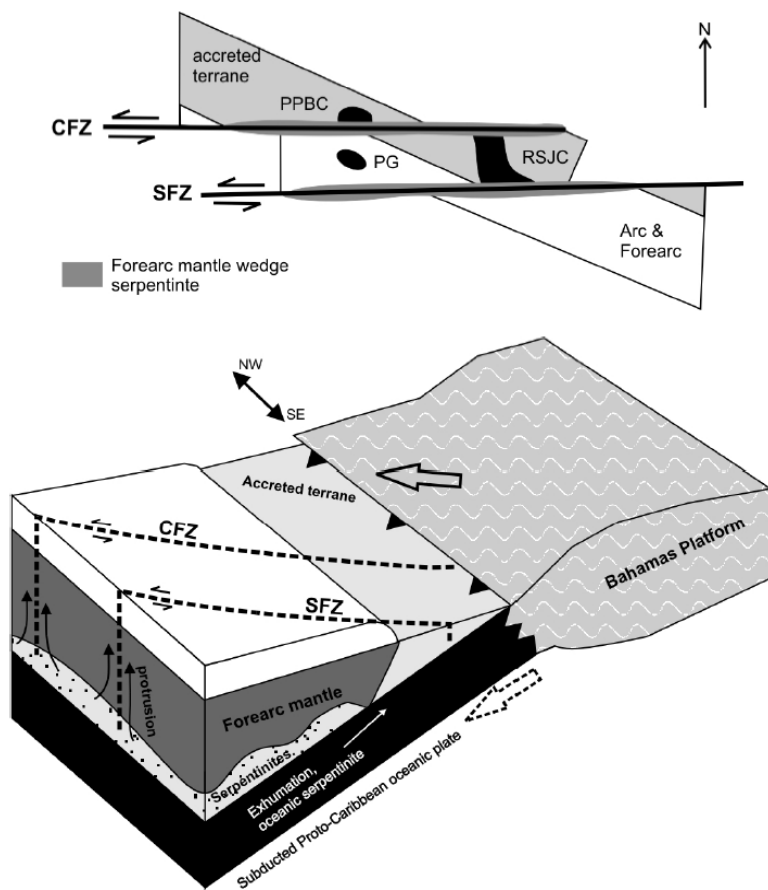
**Figure II.18:** Spectres multi-éléments modifiés (Hattori & Guillot, 2003, 2007) normalisés au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) pour les serpentinites cubaines. Les éléments à gauche sont classés par leur degré de solubilité dans les fluides, tandis que les éléments de droite (Zr→Mg) sont classés par compatibilité croissante au sein des minéraux constitutifs du manteau.

♦ Pour conclure, les études antérieures (pétrologie, minéralogie et géochimie) couplées à nos résultats démontrent la présence de deux grandes variétés de serpentinites sur les îles de Cuba et d'Hispaniola (République Dominicaine). La majorité des serpentinites représentent des péridotites abyssales subduites puis exhumées avec des roches métamorphiques allant des faciès schistes verts à éclogites. Toutefois, il a été observé au niveau des failles transformantes en République Dominicaine (Saumur *et al.*, 2010) ou dans des zones de déformation sur Cuba (faille Zaza ; Hattori & Guillot, 2007), des serpentinites interprétées comme dérivant de l'hydratation du coin mantellique.

Concernant les serpentinites abyssales, leur association avec des roches métamorphiques représentant d'anciens produits océaniques suggère une histoire commune. Pour exemple, une amphibolitisation locale a été observée au niveau du complexe Rio San Juan à la fois sur les serpentinites et les fragments d'éclogites associés (Krebs *et al.*, 2008). Sur la base de ces observations, Krebs *et al.* (2008) proposent que les serpentinites ont permis la remontée des blocs métamorphiques au sein d'un chenal de subduction à serpentinites (Figs. I.20, I.21), expliquant ainsi la zone de mélange de la partie nord du complexe Rio San Juan.

Les serpentinites issues du coin mantellique hydraté présentent quelques différences comparées à celles des Mariannes (Savov *et al.*, 2005, 2007) ou du Tso Moriri (Guillot *et al.*, 2000, 2001). En effet, elles sont relativement plus fertiles, indiquant, selon Saumur *et al.* (2010), une durée de vie plus courte pour la zone de subduction et un volume plus faible de magmas d'arc. Pour comparaison, la subduction au niveau des Grandes Antilles a débuté il y

a moins de 50 Ma ([Pindell et al., 1988](#)), tandis que les subductions au niveau du Pacifique ouest et de l'Himalaya se sont étalées sur de plus longues périodes (200 et 150 Ma respectivement). L'association des serpentinites issues du coin mantellique avec des failles transformantes suggère que ces dernières ont joué un rôle dans l'exhumation de ces roches. De nombreuses évidences de serpentinites associées à des failles transformantes ont été observées à travers le monde (Faille San Andreas : [Irwin & Barnes, 1975](#) ; [Page et al., 1998](#) ; [Moore & Rymer, 2007](#) ; Guatemala : [Harlow et al., 2004](#) ; Sud ouest Pacifique, à proximité de la Nouvelle Zélande : [Williams et al., 2006](#)). [Saumur et al. \(2010\)](#) proposent que ces serpentinites aient été exhumées le long de ces failles transformantes par protrusion en raison de la faible densité et viscosité de ces roches ([Fig. II.19](#)).



**Figure II.19:** Haut : cartographie schématique du complexe de subduction dominicain après collision et déplacement le long des failles transformantes (*Septentrional Fault Zone* [SFZ] et *Camù Fault Zone* [CFZ]). Ces dernières, obliques, recoupent les terrains d'arc et le prisme d'accrétion jusqu'au coin mantellique, permettant alors la remontée des serpentinites par protrusion, du fait de leur faible densité et viscosité.

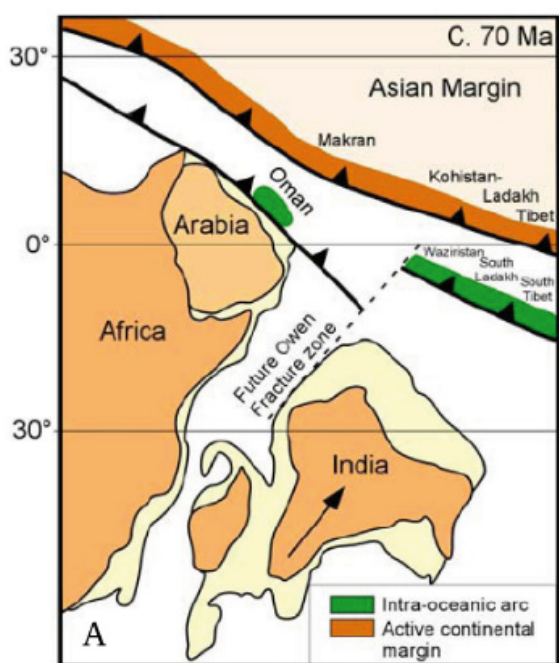
**Bas :** Bloc 3D schématique le long de la marge nord de la plaque caribéenne, au niveau de la République Dominicaine (mi-Eocène), peu de temps après la collision avec la plate forme Bahamas et le développement de failles transformantes associées. Les serpentinites abyssales subduites forment un chenal de subduction à serpentinite permettant la remontée de schistes bleus et élogites ([Krebs et al., 2008](#)). En parallèle, les fluides issus de la déshydratation du panneau plongeant percolent et hydratent les péridotites du coin mantellique, formant une couche serpentineuse. ([Saumur et al., 2010](#))



## Partie B. - La Chaîne Himalayenne

### II.5.) Évolution géodynamique de la Chaîne Himalayenne

La chaîne de l'Himalaya ("demeure des neiges" en sanskrit) est un ensemble montagneux se développant sur près de 2400 km de long et large de 250 à 400 km. L'Himalaya sépare le sous-continent indien du plateau tibétain au niveau du sud de l'Asie. L'Himalaya, délimitée à l'ouest par la vallée du fleuve de l'Indus et à l'est par celle du Brahmapoutre, couvre une superficie d'environ 600 000 km<sup>2</sup>. La chaîne abrite les 14 plus hauts sommets du monde, culminant à plus de 8000 mètres d'altitude.

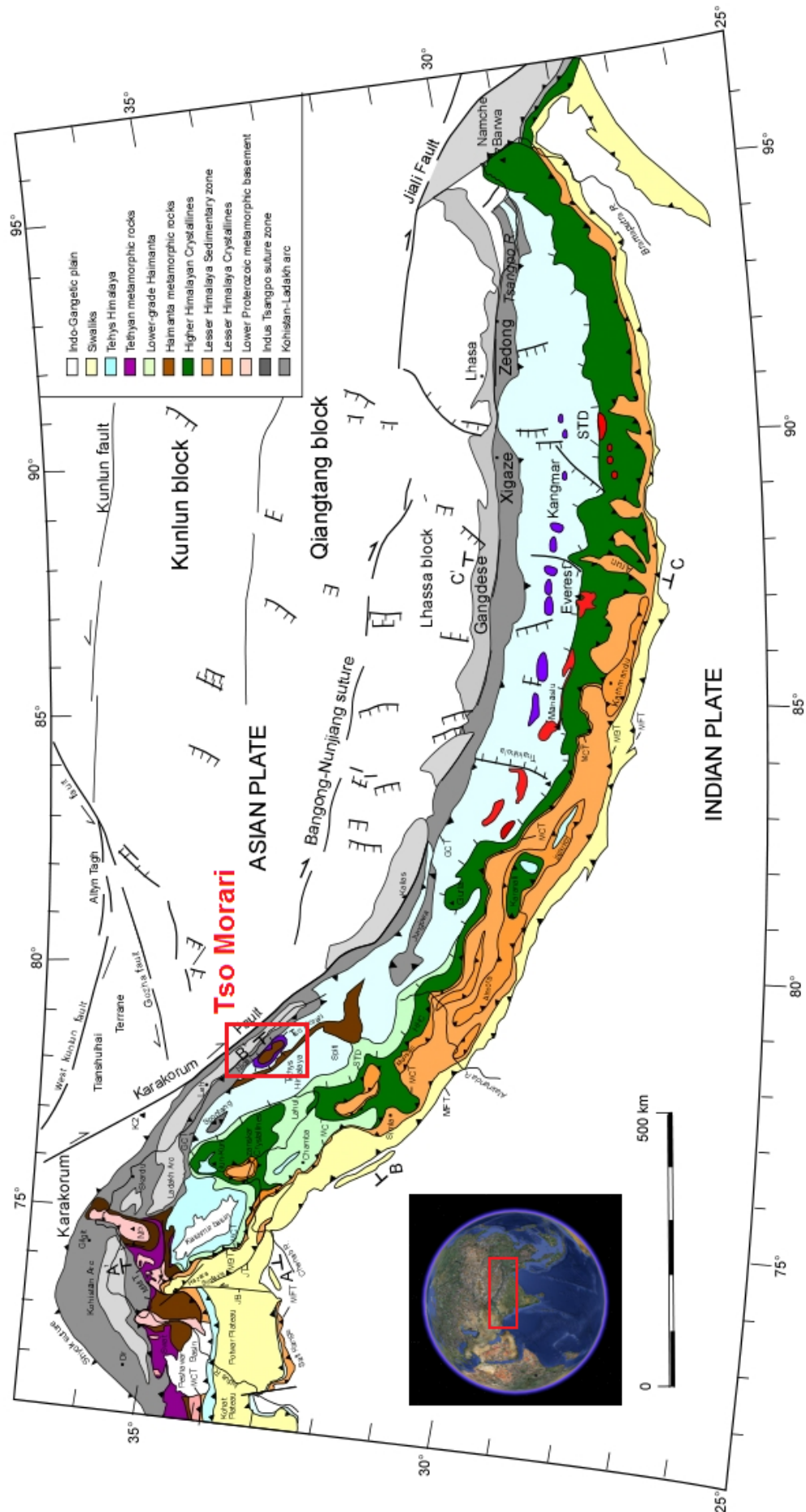


**Figure II.20:** Illustration schématique de la dérive de l'Inde vers l'Eurasie. Conjointement, on observe la disparition de l'océan Néo-Téthysien à la faveur d'une subduction double à vergence nord au Crétacé supérieur (d'après [Guillot et al., 2003](#)).

asiatique et une subduction intra-océanique ([Reuber et al., 1987](#) ; [Corfield et al., 1999](#) ; [Mahéo et al., 2000](#) ; [Robertson, 2000](#)). Deux zones de volcanisme attestent de ces subductions : la subduction intra-océanique a donné un volcanisme observable dans la par-

(.../...)

**Figure II.21:** (page suivante) Carte géologique de l'Himalaya (d'après [Ding et al., 2001](#) ; [Guillot et al., 2003](#) ; [Di Pietro & Pogue, 2004](#)). A noter les structures géologiques totalement différentes entre l'ouest de l'Himalaya et sa partie centrale-est. La localisation du complexe du Tso Morari est indiquée par le cadre rouge. En encart, image satellitaire du continent asiatique ([Google Earth, 2009](#)).



-tie sud-ouest du Tibet (sud Ladakh) vers 130-110 Ma (Beck *et al.*, 1996 ; Gnos *et al.*, 1997 ; Aitchison *et al.*, 2000), tandis que la subduction de marge (110-100 Ma ; Debon *et al.*, 1986) a donné un arc calco-alcalin dans la partie ouest du Ladakh/Kohistan et un batholithe associé s'étendant de l'Afghanistan à l'est au Bouthan à l'ouest (complexe plutonique trans-himalayen ; Honegger *et al.*, 1982).

Différentes étapes ont été reconnues dans la progression du sous-continent indien vers le nord, et ce sur la base de données paléomagnétiques (Patriat & Achache, 1984 ; Klootwijk *et al.*, 1992 ; Molnar *et al.*, 1993). Entre 110 et 85 Ma (Crétacé supérieur), la remontée de l'Inde est caractérisée par des vitesses relativement lentes, puis le mouvement s'accélère pour atteindre des vitesses de l'ordre de 18 cm.an<sup>-1</sup> lors de la fermeture d'une portion de l'océan Téthys (Dercourt *et al.*, 1993). Un premier ralentissement vers 65 Ma témoigne de l'accrétion de l'arc intra-océanique à la marge sud asiatique (Klootwijk *et al.*, 1992). Un second ralentissement est observé vers 50-53 Ma (Paléocène/Eocène ; Rowley, 1996 ; Searle *et al.*, 1997 ; de Sigoyer *et al.*, 2000 ; Yin, 2006) marquant cette fois-ci la collision Inde/Asie. Une fois la totalité de l'océan subduit, une partie de la marge continentale indienne entre en subduction. Cependant, étant moins dense que le manteau, la croûte indienne s'oppose à la subduction et il en résulte un découplage du manteau et de la croûte au niveau de la zone de subduction. Ainsi la chaîne himalayenne commence à s'élever par empilement successif de croûte. Par la suite, la vitesse de convergence se stabilisera vers 45 Ma (Guillot *et al.*, 2003) à des valeurs proches de 5-6 cm.an<sup>-1</sup>, encore observables actuellement.

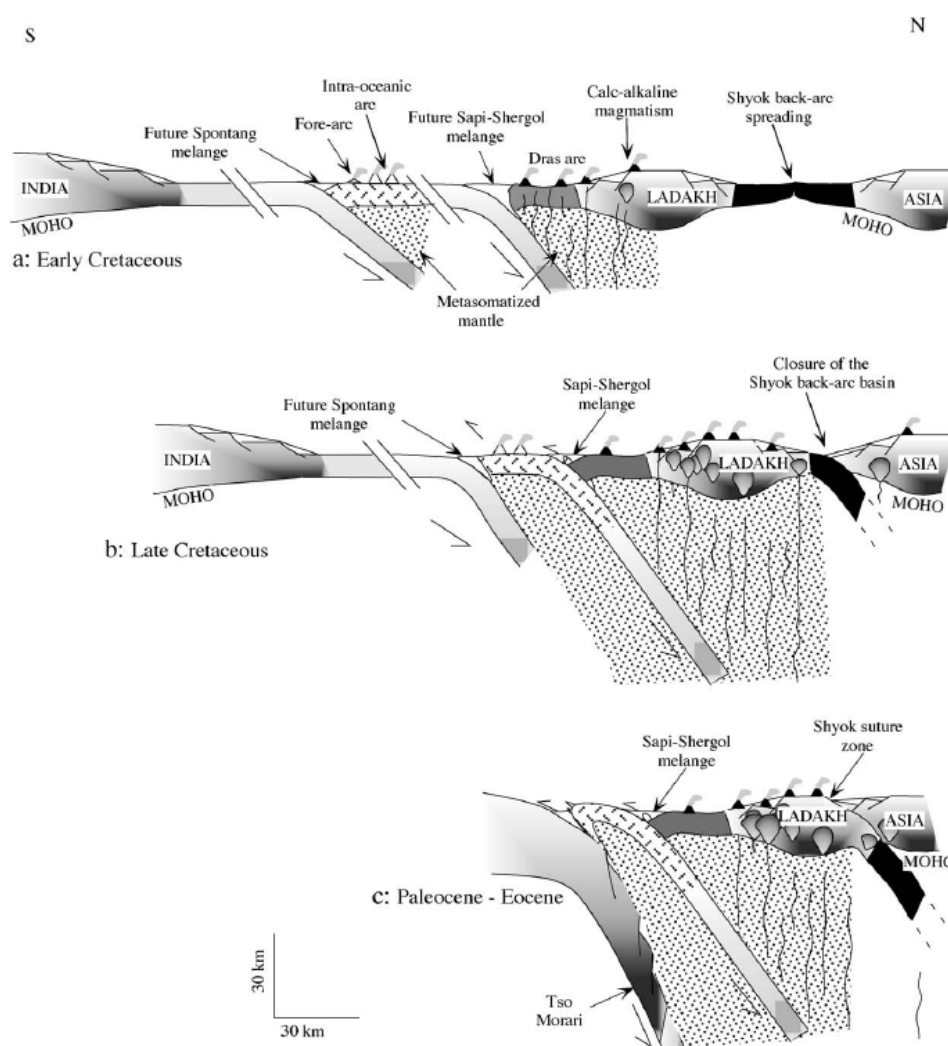
Depuis le début de la collision continentale vers 55 Ma, il a été estimé (e.g. Guillot *et al.*, 2003) que le sous-continent indien a subi un raccourcissement de 1355 ± 250 km et le continent eurasiatique de 1860 ± 746 km. Ainsi la convergence Inde/Asie a abouti à un raccourcissement horizontal près de 3215 ± 496 km, donnant naissance à la chaîne himalayenne qui bat des records de verticalité sur le globe terrestre.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous focaliserons sur la partie nord-ouest de l'Himalaya, plus précisément sur la zone du Ladakh (Fig. II.21). La partie centrale de l'Himalaya, plus étroite, est constituée de terrains issus de la marge passive indienne (Haut Himalaya cristallin) exhumés le long du *Main Central Thrust* (MCT) autour de 20-25 Ma (Le Fort, 1975 ; Hodges *et al.*, 1996) et des séries du moyen pays ou *lesser himalayas*. En revanche, la partie nord ouest est constituée par trois ensembles tectoniques différents qui sont du nord au sud : la marge asiatique du Karakorum, les terrains de l'arc Kohistan/Ladakh et les terrains de la marge indienne, séparés les uns des autres par la zone de suture de Shyok et la zone de suture de l'Indus/Tsangpo respectivement.

## II.6.) Zone du Ladakh et unité du Tso Morari

### II.6.a.) Contexte géologique de la zone du Tso Morari

Le paléo-arc du Kohistan/Ladakh (Fig. II.22) s'étend du Pakistan à l'Inde ; il est limité au nord par la zone de suture de la Shyok et au sud par la zone de suture de l'Indus-Tsangpo. Ce paléo-arc s'étend sur environ 2500 km. Il est constitué d'une association de roches volcaniques d'arc et plutoniques grano-dioritiques. L'arc est constitué de deux parties qui sont le Ladakh à l'est du massif du Nanga Parbat, sur lequel nous nous attarderons, et le Kohistan à l'ouest. Cet arc est caractérisé par un magmatisme calco-alcalin de type andéen typique ; il est le résultat de la subduction de la Néo-Tethys sous la plaque Eurasiatique et de la subduction intra-océanique plus au sud (Fig. II.22).



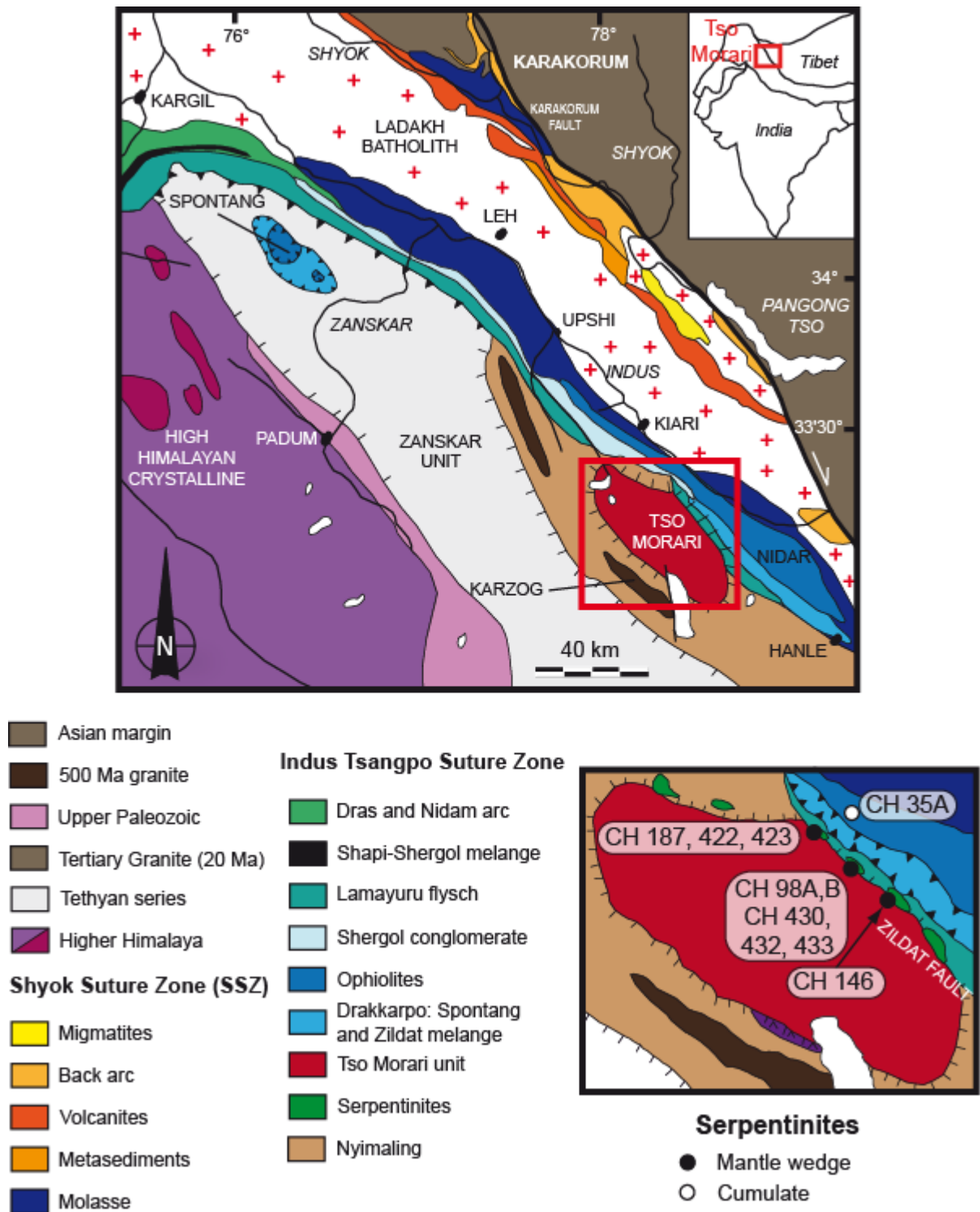
**Figure II.22:** Schéma du modèle géodynamique de fermeture de la Néo-Téthys dans la zone du Ladakh-Zanskar (Mahéo et al., 2004). Voir explications dans le texte.

La formation de l'arc du Ladakh est donc à relier à deux zones de subduction simultanées qui se sont accrétées par la suite (Mahéo *et al.*, 2004 ; Fig. II.22). La première subduction la plus au nord sous la marge continentale sud asiatique est à l'origine de la formation de l'arc Dras et du batholithe du Ladakh aujourd'hui situés dans la partie nord de l'arc. En parallèle, un bassin d'arrière arc s'ouvre entre 110 et 90 Ma (Rolland *et al.*, 2000, 2002). Plus au sud, la subduction intra-océanique donnera les ophiolites du sud Ladakh ainsi qu'un arc calco-alcalin (Corfield *et al.*, 2001 ; Pedersen *et al.*, 2001). Au Crétacé supérieur, l'arc intra-océanique est accrété à l'arc de Dras (Guillot *et al.*, 2003), tandis que ce dernier et le batholithe du Ladakh viennent s'accréter à la marge asiatique suite à la fermeture du bassin d'arrière-arc (Rolland *et al.*, 2000), créant la zone de suture de Shyok. Au Paléocène/Eocène, une partie de la marge continentale indienne sera subduite jusqu'à des profondeurs minimums de 100 km comme l'atteste le massif élogitique du Tso Morari (Guillot *et al.*, 1997 ; de Sigoyer *et al.*, 2000). D'autres évidences existent au sud de l'arc dans la zone de suture de l'Indus/Tsangpo où l'on retrouve un mélange fortement déformé dans lequel sont associées des éclogites (Chamberlain *et al.*, 1991). Ces dernières ont été datées à  $44 \pm 1$  Ma dans la région de Kaghan au sud-ouest du Nanga Parbat (Pognante & Spencer, 1991 ; Tonarini *et al.*, 1993 ; O'Brien *et al.*, 2001 ; Parrish *et al.*, 2006). Comme conséquence à cette subduction continentale, l'ensemble Kohistan/Ladakh est partiellement obducté sur la marge indienne le long de la zone de suture de l'Indus/Tsangpo (Coward *et al.*, 1986 ; Garzanti *et al.*, 1987 ; Gaetani & Garzanti, 1991 ; Colchen, 1999 ; Guillot *et al.*, 2003), le laissant alors en position entre la marge continentale indienne et asiatique au niveau du Karakorum. Le début de la véritable collision continentale est daté à 50 Ma (Guillot *et al.*, 1999 ; de Sigoyer *et al.*, 2000 ; Corfield *et al.*, 2001).

La partie est du Ladakh est composée du nord au sud par le batholithe calco-alcalin du Ladakh, la zone de suture de l'Indus et l'unité du Tso Morari. La zone de suture est constituée de roches sédimentaires Tertiaire, du complexe d'arc de Nidar et du mélange tectonique de Drakkarpo (Fig. II.23). Cette dernière est séparée de l'unité du Tso Morari par la faille normale de Zildat. A noter que dans la région, trois massifs ophiolitiques ont été reconnus et sont issus de la subduction intra-océanique comme l'indique la position relative de ces ophiolites comparée aux ophiolites du Dras et au batholithe du Ladakh (Mahéo *et al.*, 2004). Ces trois ophiolites sont :

- l'ophiolite de Spontang formant une klippe obductée sur un mélange ophiolitique, l'ensemble chevauchant les sédiments secondaires et tertiaires de la marge indienne.
- l'ophiolite de Nidar qui se présente sous la forme d'un boudin allongé parallèlement à la suture de l'Indus. Elle est associée au sud au mélange tectonique de Drakkarpo-Ribil et aux conglomérats éocènes de Shergol.





**Figure II.23:** Carte géologique de la zone du Ladakh-Zaskar (nord de l'Inde) indiquant la localisation des échantillons de serpentinites collectés le long de la bordure nord-est du Massif du Tso Morari et dans la zone de suture de l'Indus. Carte géologique modifiée après [Guillot et al. \(2001\)](#). La carte détaillée montre la relation géographique entre le massif élogitique du Tso Morari et les serpentinites associées. La localisation des échantillons est indiquée par leurs numéros.

- l'ophiolite de Karzog de taille plus modeste est localisée au sein d'un synclinal formé par les métasédiments paléozoïques de la marge indienne. Elle est séparée de l'ophiolite de Nidar par le dôme HP-BT du Tso Morari.



L'unité du Tso Morari est un massif élogitique d'une taille de 100 x 50 km et formé durant la subduction de la marge continentale indienne au Paléocène (Guillot *et al.*, 1997 ; de Sigoyer *et al.*, 2000). Dans ce contexte, des serpentinites ont été observées à la limite entre le massif élogitique du Tso Morari et la zone de suture de l'Indus, plus précisément à la base du complexe ophiolitique de Nidar (Fig. II.23 ; Guillot *et al.*, 2001). Ces serpentinites et les roches associées ont enregistré des conditions métamorphiques de type faciès schiste vert.

D'autres serpentinites ont été reconnues le long de la faille normale de Zildat ; elles apparaissent sous la forme de lentilles discontinues (100x500-1000m) et intensément déformées. Les observations de terrain indiquent que ces lentilles sont intimement associées avec les élogites rétrogrades de l'unité du Tso Morari (Guillot *et al.*, 2001). Ces élogites ont été reconnues comme étant un bloc tectonique remonté depuis des profondeurs de l'ordre de 100 km (O'Brien *et al.*, 2001 ; de Sigoyer *et al.*, 2004) de par la faible densité des serpentinites environnantes suivant le modèle déjà présenté en figures I.20 et I.21.

### II.6.b.) Géochimie des serpentinites du Tso Morari

La partie est du Ladakh, plus précisément l'unité du Tso Morari montre des serpentinites aux relations intéressantes avec les élogites associées. Ces deux lithologies ont de toute évidence subi de fortes pressions. Ces serpentinites ont été étudiées en détail en terme de géochimie (éléments majeurs et traces) par Guillot *et al.* (2001) et Hattori & Guillot (2007). Ici encore, l'origine de ces serpentinites étant relativement bien contrainte, nous avons ré-étudié cet échantillonnage dans le cadre de notre étude *in-situ* sur le comportement des éléments mobiles en contexte de subduction (c.f. chapitre IV).

#### • Localisation des échantillons

La provenance des échantillons est reportée sur la figure II.23.

L'échantillon CH 35A provient de la partie inférieure de l'arc de Nidar

Les échantillons CH 98A, CH 98B, CH 146, CH 187, CH 422, CH 423, CH 430, CH 432 et CH 433 ont été prélevés le long de la faille normale de Zildat. Plus précisément CH 187, CH 422 et CH 423 ont été échantillonnés dans la vallée de Ribil ; CH 98A, CH98B, CH 430, CH 432 et CH 433 proviennent de la vallée Sumdo ; CH 146 provient de la crête Challung.

#### • Pétrologie et minéralogie

La première constatation que l'on peut faire est que l'ensemble de ces échantillons est totalement serpentinisé et intensément déformé (figure II.24 a et b).

La minéralogie de ces serpentinites est dominée par l'antigorite (Guillot *et al.*, 2001 ; diffraction rayons X, annexe III) et la magnétite. L'omniprésence de lattes d'antigorite suggère que ces échantillons ont subi de hautes pressions et températures (Evans, 1977 ; Wunder *et al.*, 2001), plus élevées que celles subies par la majorité des échantillons cubains et dominicains précédemment présentés. Des olivines de tailles inframillimétriques, parfois associées à des cristaux fibreux de talc, ont été observées (figure II.24 c et d). Des veines secondaires à chrysotile/lizardite et carbonates recoupent parfois l'ensemble (figure II.24 e). Deux stades de serpentinisation ont été reconnus par Guillot *et al.* (2001). Le premier stage est caractérisé par la cristallisation de lattes d'antigorite et de magnétite entourant parfois les chromites primaires. La serpentinisation tardive est marquée par des feuillets d'antigorite onduleux et de chrysotile remplaçant les pyroxènes primaires, ainsi que par des veines millimétriques à magnésite + talc + magnétite.

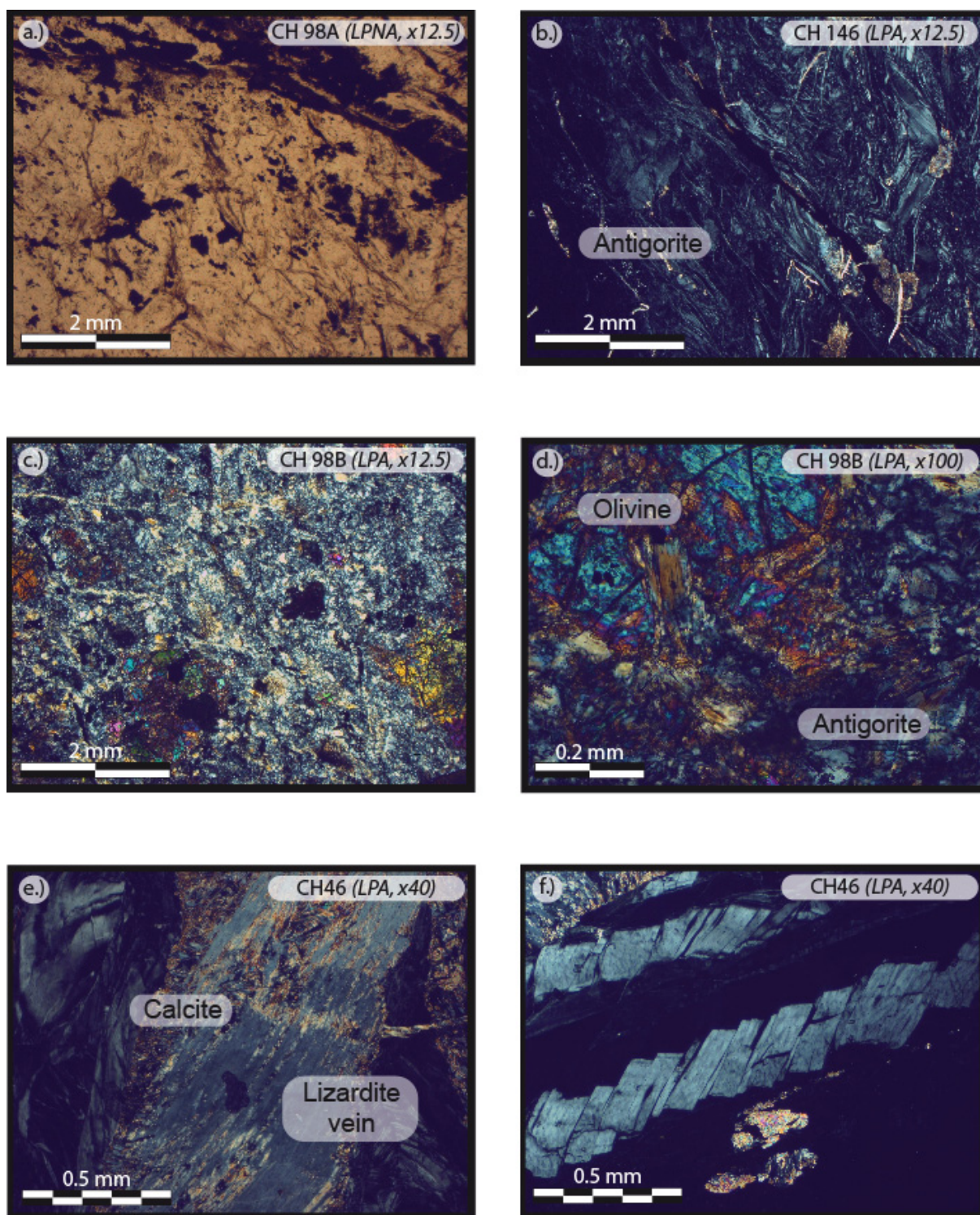
L'échantillon CH 35A présente une matrice serpentineuse constituée d'antigorite + lizardite + chrysotile recoupée de veines millimétriques à talc et magnétite (Guillot *et al.*, 2001).

### *- Analyses minéralogiques*

Les compositions en éléments majeurs des serpentines du Tso Morari sont reportées en annexe II et figure II.25. Les serpentines montrent une variabilité importante reflétant la composition des phases primaires dont elles sont issues. Les serpentines dérivant d'olivines primaires présentent les plus fortes concentrations en MgO (36.81-41.03) et SiO<sub>2</sub> (43.11-46.41), tandis que les serpentines issues de pyroxènes sont enrichies en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.07-0.61), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.61-1.04), FeO (1.19-5.55) et NiO (0.07-0.45) (contre 0.00<Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><0.14, 0.05<Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><0.87, 0.67<FeO<4.19 et 0.03<NiO<0.16 pour les serpentines issues d'olivines). Les serpentines issues d'olivines ont un Mg# légèrement plus élevé en moyenne (94-99) comparé aux serpentines issues de pyroxènes (92<Mg#<98).

Les serpentines du Tso Morari présentent des teneurs en SiO<sub>2</sub> plus importantes que celles observées pour les serpentines provenant des échantillons cubains et dominicains, ainsi que pour les serpentines abyssales (Moll *et al.*, 2007 ; Fig. II.26). Ces fortes concentrations en Si dans les antigorites du Tso Morari sont certainement à attribuer à la déshydratation partielle subie par cette phase à de fortes pressions et températures. Wunder *et al.* (2001) ont en effet observé de manière expérimentale une augmentation de Si durant la déshydratation partielle de l'antigorite à haute température et haute pression.

Des olivines secondaires métamorphiques (Figs. II.24c, d), associées à des cristaux de talc, ont été mises en évidence par Guillot *et al.* (2001) et Hattori and Guillot (2007). Ces  
(.../...)



**Figure II.24:** Microphotographies de lames minces.

a.) Photographies de l'échantillon CH 98A en LPA sous un grossissement x 12.5 montrant la texture non-pseudomorphe et déformée des serpentinites.

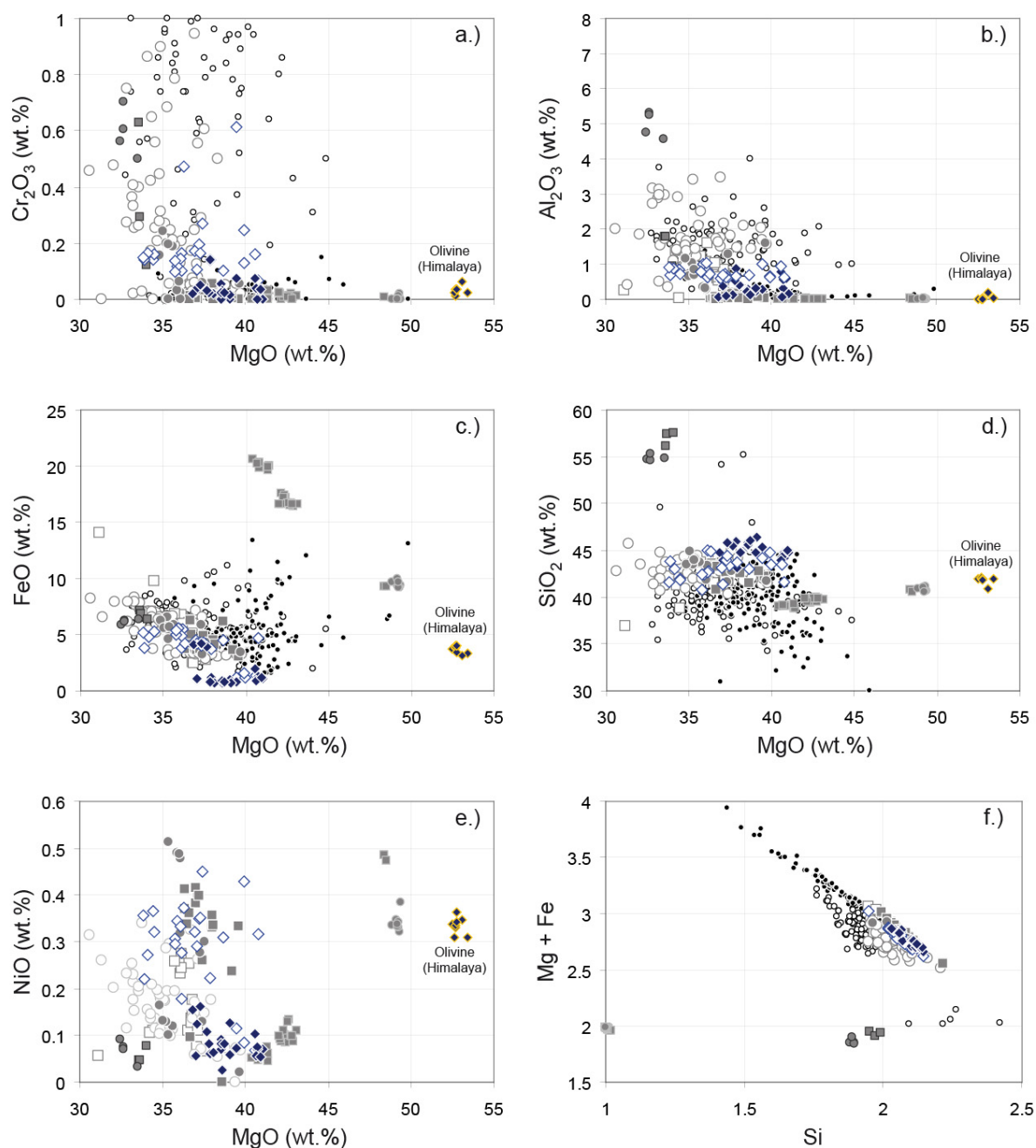
b.) Photographies de l'échantillon CH 146 en LPA sous un grossissement x 12.5 montrant des lattes d'antigorite, parfois millimétriques, et de nombreuses veines de carbonates.

c.) et d.) Photographies de l'échantillon CH 98B en LPA sous un grossissement x 12.5 et x 100, respectivement, montrant en détail l'association antigorite-olivine métamorphique-talc.

e.) Photographies de l'échantillon CH 146 en LPA sous un grossissement x 40 montrant une veine secondaire à lizardite et carbonates

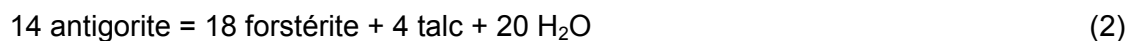
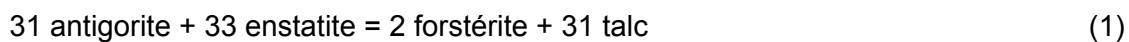
f.) Photographies de l'échantillon CH 146 en LPA sous un grossissement x 40 montrant une veine à lizardite fracturée et disposant des bandes de cisaillement.



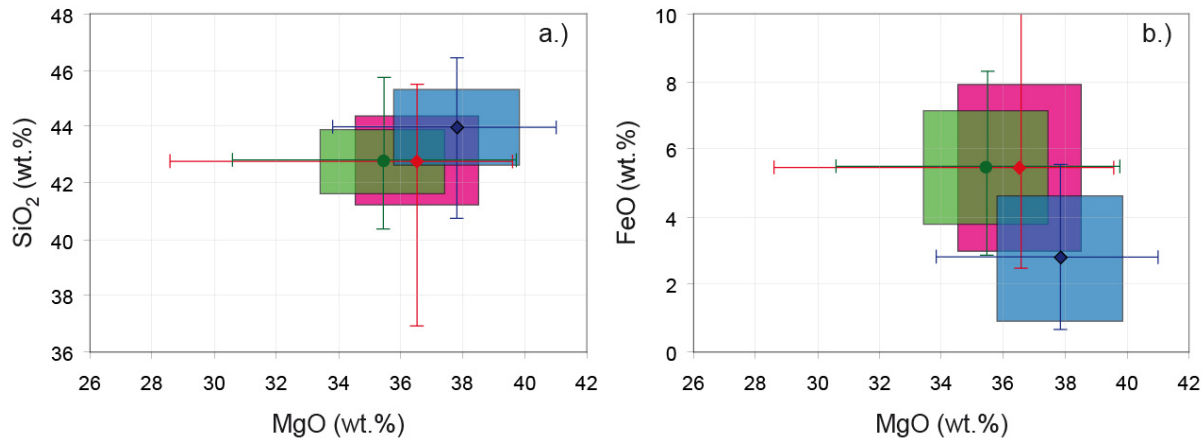


**Figure II.25:** Variations des teneurs en éléments majeurs (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, SiO<sub>2</sub>, NiO (%) et Mg+Fe) en fonction de MgO (%) pour les minéraux serpentiniteux et phases primaires (olivine) des serpentinites du Tso Morari. Sont aussi reportées les mesures obtenues sur les serpentinites et phases primaires des serpentinites cubaines et dominicaines (paragraphe 1.2 et 1.3). La légende est reportée en Fig. II.5.

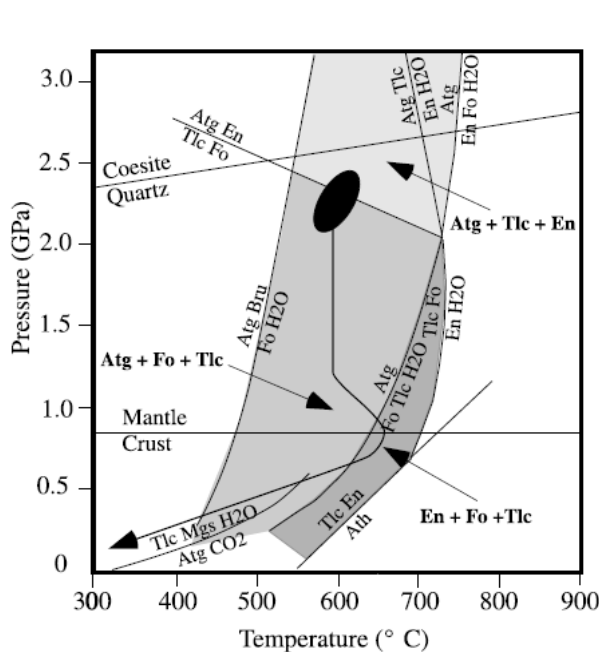
dernières présentent des Mg# très élevés (Fo<sub>96-97</sub>) attestant de leur caractère secondaire et de leur formation par déstabilisation de serpentine suivant les réactions suivantes :



Guillot et al. (2001) proposent que ces olivines se soient développées tardivement durant l'exhumation des serpentinites, et ce à une profondeur de 30-35 km durant une augmentation de température ( $> 650^{\circ}\text{C}$ ; Wunder et al., 2001 ; Fig. II.27).



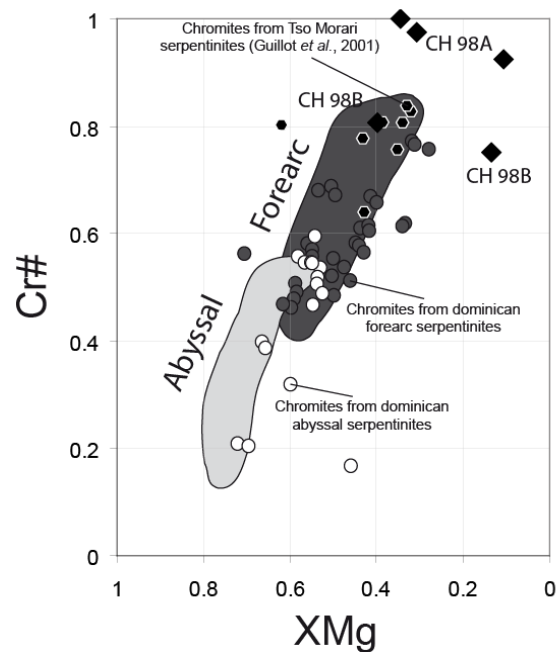
**Figure II.26:** Moyennes (points), valeurs minimales et maximales (barres), et écart types (boîtes) des teneurs en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$  et  $\text{MgO}$  pour les serpentinites himalayennes du Tso Morari (bleu), cubaines (vert) et dominicaine (rouge). Noter l'enrichissement en  $\text{SiO}_2$  des serpentinites du Tso Morari du à la présence exclusive d'antigorite.



**Figure II.27:** Relations de phases dans le système  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  modifié d'après Berman (1988b) et Bailey & Holloway (2000).

Atg = antigorite ; Ath = anthophyllite ; Bru = brucite ; En = enstatite ; Fo = forstérite ; Mgs = magnésite ; Tlc = talc. Les zones grises correspondent aux différents assemblages minéralogiques recoupés par le trajet P-T des serpentinites du Tso Morari (Tlc  $\pm$  Ant  $\pm$  Fo  $\pm$  En) (Guillot et al., 1997).

Figure de Guillot et al. (2001).



**Figure II.28:** Diagramme  $\text{Cr\#}$  versus  $\text{XMg}$  pour les cœurs de chromites.

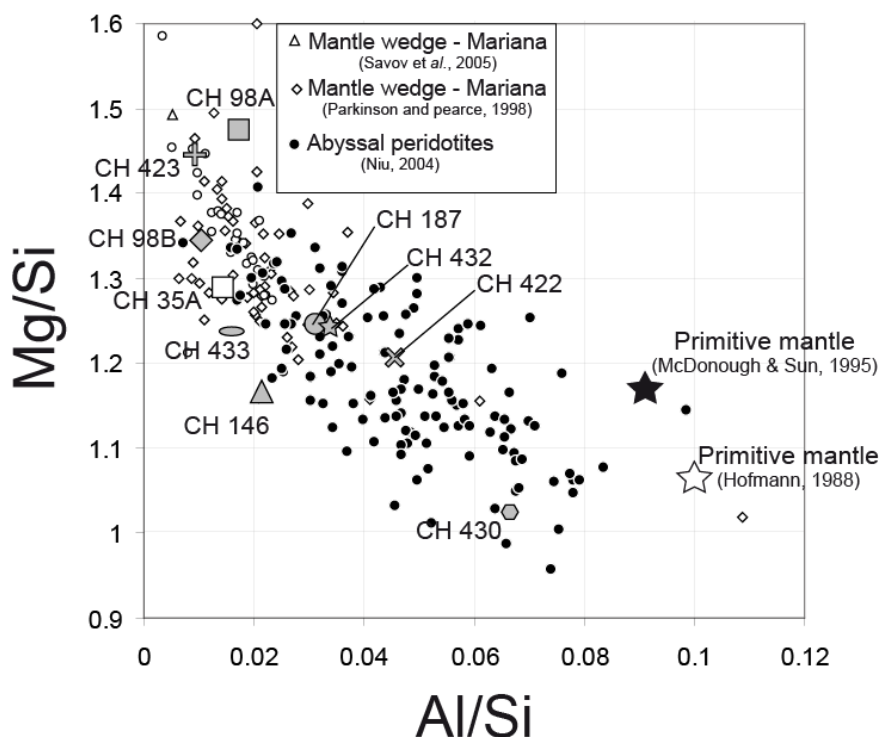
[ $\text{Cr\#} = \text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$  et  $\text{XMg} = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ ]

Le champ gris clair est défini par les spinelles provenant de péridotites abyssales (Dick & Bullen, 1984), tandis que le champ gris foncé représente les compositions de spinelles chromifères provenant de péridotites serpentinisées (forearc) exhumées au niveau de l'avant arc des Mariannes (Ishii et al., 1992). Sont aussi reportées les compositions des chromites dominicaines (cf Fig. II.14).

Quelques cœurs de chromite ont pu être analysés, quand ces derniers n'étaient pas totalement oxydés en ferrichromite et magnétite. Ces mesures viennent compléter et confirmer celles déjà réalisées par [Guillot \*et al.\* \(2001\)](#) et [Hattori & Guillot \(2007\)](#). Ces chromites présentent des Cr# [ $\text{Cr\#} = \text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$ ] variant de 0.81 à 1 (0.60-0.83, [Hattori & Guillot, 2007](#)) et des XMg [ $\text{XMg} = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ ] variant de 0.31 à 0.40 (0.27-0.43, [Hattori & Guillot, 2007](#)). Les fortes teneurs en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  indiquent une nature réfractaire pour le protolithe des serpentinites ([Guillot \*et al.\*, 2001](#); [Hattori & Guillot, 2007](#)). Dans un diagramme XMg *versus* Cr#, les chromites des serpentinites himalayennes se situent dans la partie supérieure du champ défini par les serpentinites d'avant arc des Mariannes, et diffèrent clairement des serpentinites abyssales ([Fig. II.28](#)).

### • *Éléments majeurs sur roche totale*

Par comparaison avec la grande majorité des serpentinites des Grandes Antilles, les serpentinites du Tso Morari présentent de fortes teneurs en MgO (34.28-41.86%) et de faibles concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.31-2.53) ([Table II.3](#)). En reportant ces échantillons dans un diagramme Mg/Si *versus* Al/Si ([Fig. II.29](#)), on observe que les serpentinites recoupent les (.../...)



**Figure II.29:** Diagramme Mg/Si vs Al/Si pour les serpentinites du Tso Morari. Les valeurs du manteau primitif estimées par [Hofmann \(1988\)](#) et [McDonough & Sun \(1995\)](#) sont respectivement représentées par une étoile blanche et grise. Les données obtenues sur des serpentinites issues du coin mantellique des Mariannes ([Savov \*et al.\*, 2005](#) = triangle blanc ; [Parkinson & Pearce, 1995](#) = losange blanc) et sur des péridotites abyssales ([Niu, 2004](#) = rond noir) sont aussi reportées à titre de comparaison. Voir discussion dans le texte.



Sample	CH 35A	CH 98A	CH 98B	CH 146	CH 187
	<b>Cumulate</b>	<b>Wedge</b>	<b>Wedge</b>	<b>Wedge</b>	<b>Wedge</b>
Element (wt. %)	Guillot et al., 2001				
SiO <sub>2</sub>	38.68	35.05	40.15	40.59	39.39
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.49	0.54	0.37	0.77	1.09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T)	7.58	6.83	7.54	7.59	8.99
MnO	0.100	0.127	0.100	0.093	0.105
MgO	38.56	39.97	41.82	36.65	38.00
CaO	0.65	0.64	0.29	1.05	0.33
Na <sub>2</sub> O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K <sub>2</sub> O	0.003	n.d.	0.003	0.004	n.d.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.003	0.005	0.006	n.d.	0.001
L.O.I.	13.8	17	9.8	13.1	11.8
Element (ppm)	(Ottawa)	(Montpellier)	(Montpellier)	(Montpellier)	(Ottawa)
Co	111	110	119	91.8	112
Rb	1.5	0.01	0.15	0.35	0.1
Sr	10	2.52	7.16	29.58	5
Y	0.50	0.220	0.303	0.329	0.7
Zr	0.20	0.100	n.d.	0.350	0.2
Nb	0.84	0.430	0.578	0.027	0.06
Cs	n.d.	0.026	0.090	0.559	n.d.
Ba	n.d.	0.153	0.722	5.092	3.00
La	n.d.	0.0354	0.0656	0.0474	n.d.
Ce	0.29	0.0656	0.1312	0.0894	0.09
Pr	n.d.	0.0065	0.0135	0.0116	n.d.
Nd	n.d.	0.0282	0.0555	0.0551	n.d.
Sm	n.d.	0.0104	0.0166	0.0189	n.d.
Eu	n.d.	0.0040	0.0058	0.0144	n.d.
Gd	n.d.	0.0197	0.0306	0.0383	0.05
Tb	n.d.	0.0040	0.0061	0.0076	n.d.
Dy	0.04	0.0344	0.0474	0.0622	0.03
Ho	n.d.	0.0078	0.0113	0.0138	n.d.
Er	n.d.	0.0242	0.0377	0.0432	n.d.
Yb	n.d.	0.0354	0.0408	0.0500	n.d.
Lu	n.d.	0.0068	0.0071	0.0093	n.d.
Hf	n.d.	0.0050	0.0060	0.0139	0.02
Ta	n.d.	0.0005	0.0015	0.0013	n.d.
Pb	19.34	2.487	4.688	3.093	33.67
Th	n.d.	0.002	0.015	0.019	n.d.
U	0.20	1.279	1.689	0.311	0.20

**Table II.3:** Composition en éléments majeurs (%) et traces (ppm) des serpentinites dominicaines (n.d. = non déterminé). Les compositions en éléments majeurs ont été réalisées sur spectromètre à fluorescence X (Guillot *et al.*, 2001), tandis que les teneurs en éléments traces ont été mesurées par HR-ICP-MS à Géosciences Montpellier (protocole analytique en annexe I), par ICP-MS au LGCA Grenoble (protocole analytique en annexe I) et par ICP-MS à l'Université d'Ottawa (protocole analytique décrit dans Hattori & Guillot, 2007).

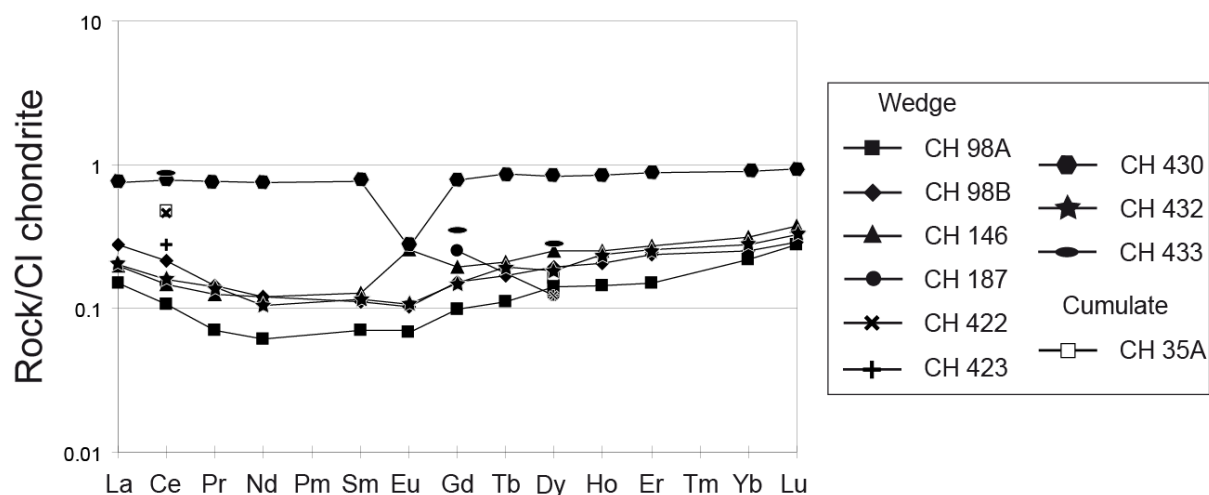
Sample	CH 422	CH 423	CH 430	CH 432	CH 433
	<b>Wedge</b>	<b>Wedge</b>	<b>Wedge</b>	<b>Wedge</b>	<b>Wedge</b>
Element (wt.%)	<a href="#">Guillot et al., 2001</a>				
SiO <sub>2</sub>	39.6	37.4	43.16	39.38	39.18
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.008	0.04	0.01	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.60	0.31	2.53	1.18	0.56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T)	7.99	6.60	7.289	7.58	7.39
MnO	0.089	0.116	0.06	0.081	0.104
MgO	36.99	41.86	34.28	37.83	37.49
CaO	0.48	0.20	0.45	0.64	1.4
Na <sub>2</sub> O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K <sub>2</sub> O	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	n.d.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.005	0.024	0.008	0.009	0.006
L.O.I.	13.1	13.2	11.6	12.8	13.5
Element (ppm)	(Ottawa)	(Ottawa)	(Grenoble)	(Grenoble)	(Ottawa)
Co	113	132	54.8	46	107
Rb	0.3	0.1	0.0	0.0	0.2
Sr	7	4	9.48	10.6	54
Y	0.6	0.3	0.874	0.246	0.4
Zr	n.d.	n.d.	0.584	0.003	0.2
Nb	0.980	0.370	0.336	0.032	0.140
Cs	0.2	n.d.	0.431	0.013	n.d.
Ba	n.d.	2	1.46	0.447	5
La	n.d.	n.d.	0.178	0.048	n.d.
Ce	0.28	0.17	0.484	0.098	0.54
Pr	n.d.	n.d.	0.071	0.013	n.d.
Nd	n.d.	n.d.	0.341	0.048	n.d.
Sm	n.d.	n.d.	0.113	0.017	n.d.
Eu	n.d.	n.d.	0.015	0.006	n.d.
Gd	n.d.	n.d.	0.155	0.030	0.07
Tb	n.d.	n.d.	0.031	0.007	n.d.
Dy	0.03	0.03	0.203	0.045	0.07
Ho	n.d.	n.d.	0.046	0.013	n.d.
Er	n.d.	n.d.	0.142	0.041	n.d.
Yb	n.d.	n.d.	0.145	0.045	n.d.
Lu	n.d.	n.d.	0.023	0.008	n.d.
Hf	n.d.	n.d.	0.048	0.005	n.d.
Ta	n.d.	n.d.	0.028	n.d.	n.d.
Pb	2.15	2.44	1.11	1.88	1.95
Th	n.d.	n.d.	0.161	0.019	n.d.
U	1.1	0.4	1.12	9.44	2.0

**Table II.3:** Suite.

champs définis par [Parkinson & Pearce \(1995\)](#) et [Savov et al. \(2005\)](#) pour les serpentinites issues de protolithes à tendance dunitique (avant-arc des Mariannes). Cette observation est cohérente avec celle réalisée sur les cœurs de chromite et reflète bien un protolithe dunitique réfractaire.

### • *Éléments traces sur roche totale*

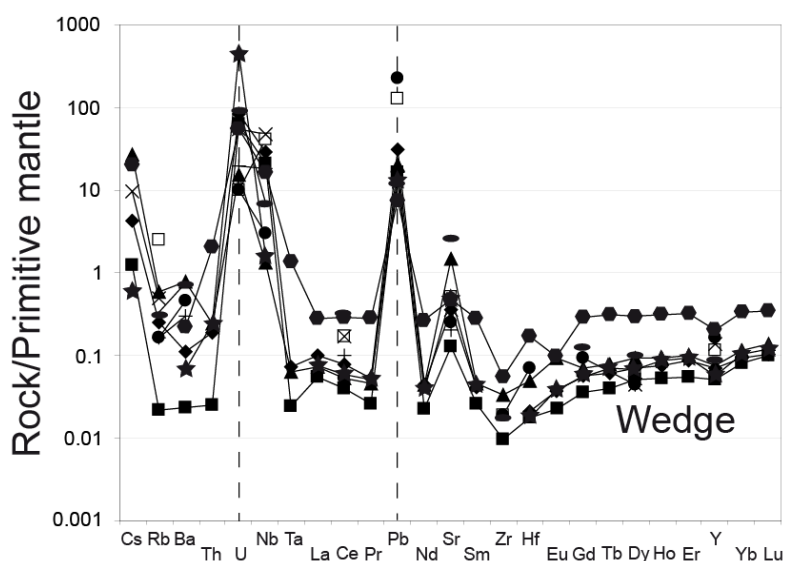
De nature très appauvrie, notamment en Terres Rares, les premières analyses en éléments traces obtenues sur les serpentinites du Tso Morari furent moyennement concluantes ([Table II.3](#)). Ainsi de nouvelles analyses furent réalisées sur un HR-ICP-MS (CH 98A, CH 98B et CH 146) et sont présentées plus en détail dans la publication insérée dans le [chapitre IV](#). Toutefois, il est possible d'appréhender la nature appauvrie et réfractaire du protolithe au vu des spectres de Terres Rares ([Fig. II.30](#)). Ces derniers, à l'exception de l'échantillon CH 430, sont appauvris par rapport à la chondrite C1 ([McDonough & Sun, 1995](#)). Ils présentent une forme concave vers le haut avec un léger enrichissement des Terres Rares légères et lourdes comparés aux Terres Rares moyennes ( $2.82 < \text{La}/\text{Sm} < 3.95$  ;  $0.55 < \text{Gd}/\text{Yb} < 0.76$ ). De plus on notera un léger appauvrissement en Terres Rares légères comparés aux Terres Rares Lourdes. On notera que l'échantillon CH 146 présente une anomalie positive en Eu ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* \approx 1.6$ ), tandis que les autres échantillons présentent une légère anomalie négative ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* \approx 0.8$ ). Concernant l'échantillon CH 430, ce dernier présente un spectre plus enrichi, avec lui aussi un enrichissement en Terres Rares lourdes par rapport aux Terres Rares légères ( $\text{La}/\text{Yb} \approx 0.83$ ) ; ce spectre est marqué par une forte anomalie négative en Eu ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* \approx 0.35$ ).



**Figure II.30:** Spectres de Terres Rares normalisés aux chondrites ([McDonough & Sun, 1995](#)) des serpentinites du Tso Morari (c.f. localisation des échantillons sur la [figure II.3](#)).

Les spectres étendus sont dominés par trois grandes anomalies positives en U, Pb et Nb, supérieures à 10 fois les concentrations du manteau primitif (McDonough & Sun, 1995). Des enrichissements un peu moins importants sont à noter en Cs, Rb et Sr comparé aux Terres Rares voisines (Fig. II.31).

On signalera que les nouvelles données acquises au cours de ce travail (Grenoble, Montpellier) restent cohérentes dans l'ensemble avec les résultats publiés par Hattori & Guillot (2007). Pour les échantillons analysés deux fois (CH 98A, CH 98B et CH 146), on notera que les nouvelles valeurs obtenues sont systématiquement plus faibles en Ce, Sr, Y, Nd et Pb par rapport aux résultats déjà publiés ; ceci s'expliquant par la meilleure précision et limite de détection offerte par le HR-ICP-MS utilisé.



**Figure II.31:** Spectres multi-éléments étendus normalisés au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) des serpentinites du Tso Morari (c.f. localisation des échantillons sur la figure II.22). La légende est la même que celle utilisée en figure II.30. Noter les forts enrichissements en U et Pb.

### II.7.) Exemple de coin mantellique hydraté

Les serpentinites du Tso Morari ont fait l'objet d'études de terrain, pétrologiques, minéralogiques et géochimiques (Guillot *et al.*, 2000, 2001 ; Hattori & Guillot, 2003, 2007 ; cette étude) ; ainsi le contexte de formation de ces dernières est bien contraint.

♦ L'association des serpentinites avec une unité éclogitique sur le terrain suggère que cette dernière a été transportée par les serpentinites au sein du coin mantellique (Guillot *et al.*, 2000, 2009). Cette association serpentinité/éclogite a souvent été observée dans les chaînes de montagnes, en particulier dans les Alpes (Reinecke, 1991 ; Hermann *et al.*, 2000 ; Schwartz *et al.*, 2001).

L'assemblage minéralogique (antigorite + olivine métamorphique + talc) des serpentinites de Zildat est stable sous des pressions allant de 0.5 à 2.5 GPa, indiquant qu'elles ont subi un métamorphisme de haute température (650-700°C ; Guillot *et al.*, 2000-2001). Cet assemblage a pu se développer à une profondeur comprise entre 35 et 70 km en considérant le trajet P-T des éclogites associées (Fig. II.27).

♦ Concernant l'origine du protolithe de ces serpentinites, il est possible de l'appréhender en combinant différentes observations. Guillot *et al.* (2001) proposent que la composition chimique des chromites laisse supposer qu'elles dérivent d'un protolithe réfractaire (Fig. II.28). Ces auteurs confirment cette idée par l'étude d'éléments comme le Rhenium et ceux du groupe du Platine (PGE) qui sont généralement immobiles durant le métasomatisme (Boudreau *et al.*, 1986). Les échantillons provenant de la faille de Zildat présentent de fortes concentrations en Os et Ir, et des concentrations en PGE ainsi que des rapports Pd/Ir et Pt/Ir similaires à ceux observés sur des xénolithes mantelliques (Chou *et al.*, 1983) ou sur des échantillons des massifs ultramafiques (Baldissero et Finero dans la zone d'Ivrée, Ronda, Beni Bousera ; Gueddari *et al.*, 1996 ; Garuti *et al.*, 1996).

En parallèle, la majorité des échantillons de Zildat présentent de fortes concentrations en Cr (>2000 ppm), Ni (>2000 ppm) et MgO (>37%) mais de faibles concentrations en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (<2%) et CaO (<1%). Les très faibles concentrations en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suggèrent un protolithe de nature dunitique à harzburgitique donc réfractaire (Fig. II.29). A noter les faibles concentrations en Ti et V mesurées par Guillot *et al.* (2001) qui plaident aussi pour une nature résiduelle du protolithe de ces serpentinites.

Bien que très discriminants pour déterminer l'origine des roches ignées, les éléments traces sont malheureusement présents en très faibles concentrations dans les serpentinites rendant difficile leurs analyses. Cependant, les nouvelles données acquises durant ce travail,

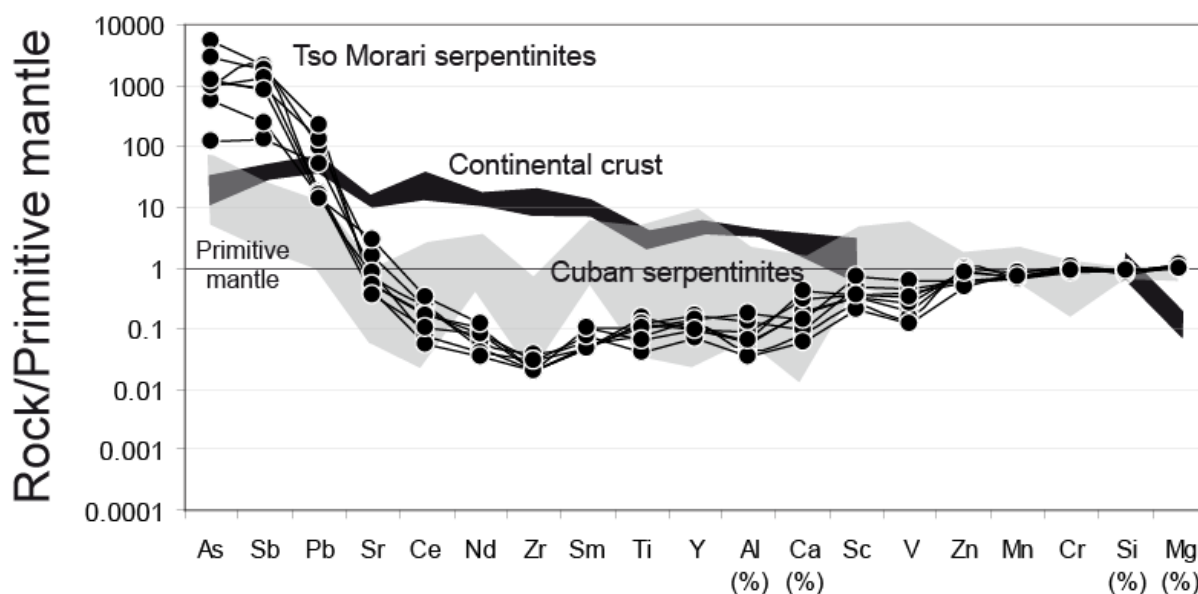


notamment en Terres Rares confirment la nature très appauvrie et réfractaire du protolithe à l'origine des serpentinites (Fig. II.30).

Sur la base de ces observations, Guillot *et al.* (2000, 2001) ont proposé que les serpentinites du Tso Morari dérivent de l'hydratation du coin mantellique.

♦ La nature des fluides à l'origine de la serpentinisation a pu être appréhendée par les isotopes du Nd. Sur la base de cet outil, Guillot *et al.* (2001) proposent que les serpentinites dérivent de deux sources: un manteau appauvri métasomatisé par des fluides montrant une signature isotopique de croûte archéenne. Cette composante archéenne est compatible avec les sédiments issus du craton indien et déposés sur la croûte océanique Téthysienne subduite. C'est la déshydratation du panneau plongeant et des sédiments associés qui va conduire à l'hydratation du coin mantellique sus-jacent.

♦ Une fois la nature du protolithe et le contexte de serpentinisation bien contraints, Hattori & Guillot (2003, 2007) se sont intéressés aux enrichissements en éléments mobiles portés par les serpentinites, notamment en As ( $\leq 130$  ppm), Sb ( $\leq 12$  ppm), Pb ( $\leq 23$  ppm) et Sr ( $\leq 56$  ppm). Ces enrichissements, surtout en As et Sb, sont extrêmement importants comparés à ceux observés sur les serpentinites cubaines ou aux concentrations classiques de la croûte continentale (Fig. II.32).




**Figure II.32:** Spectres multi-éléments modifiés (Hattori & Guillot, 2003, 2007) normalisés au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) des serpentinites du Tso Morari. Sont aussi reportés les spectres obtenus sur les serpentinites cubaines (champ gris clair ; Hattori & Guillot, 2003, 2007) ainsi que la composition moyenne de la croûte continentale en ces éléments (champ noir ; Taylor & McLennan, 1995). Les éléments à gauche sont classés par leur degré de solubilité dans les fluides, tandis que les éléments de droite (Zr→Mg) sont classés par compatibilité croissante au sein des minéraux constitutifs du manteau.

Ces fortes concentrations peuvent paraître étonnantes pour des roches provenant d'un manteau réfractaire ; les éléments incompatibles étant préférentiellement remobilisés du manteau lors de la fusion partielle. Comme indiqué par [Hattori & Guillot \(2003\)](#), ces éléments présentent une forte solubilité dans les fluides aqueux ([Rose et al., 1979](#) ; [Smedley & Kinniburgh, 2002](#)). L'explication de ces enrichissements est à rechercher durant le processus de serpentinisation. Nous savons que les serpentinites du Tso Morari font suite à l'hydratation des péridotites mantelliques du coin mantellique par des fluides enrichis relâchés depuis le *slab*.

Toutefois la nature et le degré d'enrichissement en éléments mobiles dans les fluides dépendent en grande partie de la composition des matériels subduits. Si les serpentinites du Tso Morari présentent des rapports Mg/Si et Al/Si similaires à ceux observés dans les péridotites d'avant-arc des Mariannes ([Fig. II.29](#) ; [Savov et al., 2005](#)), les enrichissements en éléments mobiles diffèrent totalement (0.48 ppm d'As en moyenne dans les serpentinites des Mariannes ; [Savov et al., 2005](#)), tout comme ils diffèrent avec les quelques échantillons cubains et dominicains représentatifs d'un coin mantellique hydraté ([Fig. II.32](#) ; [Paragraphe I.4](#)). Dans le cas des Mariannes, le panneau plongeant subduit est représenté par la lithosphère océanique Pacifique, et la fosse ne présente pas de prisme d'accrétion sédimentaire ; à l'inverse, dans le cas de la suture de l'Indus, le panneau plongeant a été en partie composé par la marge indienne et une proportion importante de sédiments est passée en subduction. Ainsi l'origine de ces enrichissements est à rechercher du côté des sédiments déposés sous de faible profondeur d'eau et des sédiments clastiques présents au niveau de la lithosphère océanique subduite et dérivant des granitoïdes archéens présents sur la marge nord indienne. Les roches granitiques sont connues pour avoir de fortes concentrations en éléments comme Sb, As, Pb et Sr comparées à la croûte océanique ([Rose et al., 1979](#)), tout comme les sédiments d'eau peu profonde ont de fortes concentrations en As ([Togashi et al., 2000](#) ; [Smedley & Kinniburgh, 2002](#)). De toute évidence, les enrichissements observés en éléments mobiles dans les serpentinites dérivent de la déshydratation des sédiments subduits.

♦ Les éléments chalcophiles, enrichis dans les serpentinites du Tso Morari, ont une affinité marquée pour le Soufre et par conséquent se concentrent dans les sulfures. [Hattori et al. \(2005\)](#) ont démontré l'absence de corrélation entre ces éléments chalcophiles et S, et donc que ces éléments n'étaient pas enrichis par les sulfures. En l'occurrence, pour le cas de l'arsenic, essentiellement présent sous la forme oxydé  $\text{As}^{5+}$ , cet enrichissement semble porté par les antigorites et en partie par les oxydes.

# III. CARACTÉRISATION GÉOCHIMIQUE *IN SITU* DES PHASES SERPENTINEUSES OCÉANIQUES SUBDUITES



*“What if you slept? And what if, in your sleep, you dreamed?  
And what if, in your dream, you went to heaven and  
there plucked a strange and beautiful flower?  
And what if, when you awoke, you had the flower in your hand?  
Ah, what then?”*

Coleridge

# Chapitre 3

## Caractérisation géochimique *in situ* des phases serpentineuses océaniques subduites

### III.1.) Du comportement des éléments mobiles incorporés dans les serpentines lors de la subduction .....p. 120

III.1.a.) Problématique de l'étude.....p. 120

III.1.b.) Stratégie et approche analytique de l'étude .....p. 123

### III.2.) Article 1: "Behavior of fluid-mobile elements in serpentinites from abyssal to subduction environments: Examples of Cuba and Dominican Republic".....p. 127

Abstract.....p. 128

1. Introduction .....p. 129

2. Sampling.....p. 129

2.1. Cuban serpentinites .....p. 130

2.2. Dominican serpentinites.....p. 130

3. Analytical procedure .....p. 131

3.1. Whole rock major and trace element compositions .....p. 131

3.2. Lead isotopes.....p. 134

3.3. Minerals characterization .....p. 134

4. Results.....p. 138

4.1. Petrology of serpentinites .....p. 138

4.2. Whole rock major and trace element compositions .....p. 138

4.3. Lead isotopes composition .....p. 140

4.4. Mineral trace element compositions.....p. 140

4.4.1. Serpentine phases .....p. 140

4.4.2. Amphiboles - Pyroxenes .....p. 144

4.4.3. Chlorites .....p. 146

4.4.4. Iron oxides.....p. 147

5. Discussion .....p. 148

5.1. Protoliths and primary minerals.....p. 148

5.2. Preservation of the abyssal signature for subducted/exhumed serpentinites.....p. 149

5.2.1. Hydrothermal origin for serpentinitization process p. 149

5.2.2. Particular behavior of elements with large ionic radius.....p. 151

5.2.3. Others hydrated phases.....p. 152

5.2.4. No mobility of fluid-mobile elements during subduction-related metamorphism.....p. 153

5.3. <i>Identification of metasomatising fluids and geodynamic implications</i> .....	p. 153
5.3.1. <i>Contribution of sediments</i> .....	p. 153
5.3.2. <i>Where is acquired the sedimentary signature? ...</i>	p. 155
5.4. <i>Transfer of the “abyssal signature” to the mantle wedge</i> .....	p. 156
5.4.1. <i>Geochemical differences between mantle and abyssal serpentines: source and nature of hydrating fluid</i> .....	p. 156
5.4.2. <i>Arsenic and Antimony: tracers of sedimentary influence</i> .....	p. 156
6. Conclusion .....	p. 158
References .....	p. 159
Appendix .....	p. 165

<b>III.3.) Article 2: “Serpentinites act as sponges for fluid-mobile elements in abyssal and subduction zone environments” .....</b>	<b>p. 171</b>
Abstract .....	p. 172
1. Introduction .....	p. 172
2. Samples and method .....	p. 173
3. Geochemistry of serpentine phases .....	p. 174
4. Origin and timing of fluid-mobile elements enrichments .....	p. 174
5. Serpentinites: A sponge for fluid-mobile elements .....	p. 178
References .....	p. 179



Ce chapitre est le fruit d'une collaboration étroite et productive entre des chercheurs des universités de Grenoble (LGCA ; F. Deschamps, S. Guillot, C. Chauvel), de Montpellier (Géosciences Montpellier ; M. Godard), d'Ottawa (K. Hattori) et de Lyon (M. Andreani). Il est axé autour des publications suivantes :

**“Behavior of fluid-mobile elements in serpentines from abyssal to subduction context: Examples from Cuba and Dominican Republic”** par F. Deschamps, M. Godard, S. Guillot, C. Chauvel, M. Andreani, K. Hattori, B. Wunder et L. France (en préparation).

**“Serpentinites act as sponges for fluid-mobile elements in abyssal and subduction zone environments”** par F. Deschamps, S. Guillot, M. Godard, M. Andreani et K. Hattori (en préparation pour soumission à *Geology*).

Cette étude repose essentiellement sur des données en éléments majeurs, traces et isotopes du plomb acquises au cours de ce travail de thèse sur roche totale, ainsi que des analyses d'éléments traces *in situ* sur des minéraux serpentiniteux. Ce travail représente à notre connaissance la première tentative de mesure *in situ* d'éléments traces, en particulier d'éléments mobiles (As, Sb, B, Li), dans des serpentinites, phases minérales considérées comme pauvres à ultra-pauvres.

---

### III.1.) Du comportement des éléments mobiles incorporés dans les serpentinites lors de la subduction

#### III.1.a.) Problématique de l'étude

De nombreuses études ont démontré que les serpentinites, qu'elles soient issues de l'hydrothermalisme au niveau de la ride ou de l'hydratation du coin mantellique en contexte de subduction, montraient des enrichissements conséquents en éléments mobiles (e.g. B, Li, As, Sb, Pb, U, Cs, Sr, Ba, Be, Cl ; [Bonatti et al., 1984](#) ; [O'Hanley, 1996](#) ; [Scambelluri et al., 2001a, b, 2004a, b](#) ; [Hattori & Guillot, 2003](#) ; [2007](#) ; [Tenthorey & Herman, 2004](#)) par rapport au manteau appauvri ([Table III.1](#)). Cependant aucune étude systématique n'a été menée afin de caractériser la phase porteuse de ces éléments mobiles dans les serpentinites ainsi que leur répartition. Exception faite des travaux de [Hattori et al. \(2005\)](#) qui ont démontré que

l'As était incorporé de manière structurale au sein de l'antigorite dans les serpentinites du Tso Morari. Néanmoins, de manière plus générale, nous n'avons aucune idée de la composition géochimique en éléments traces des phases serpentineuses, alors que ces dernières sont bien contraintes en ce qui concerne les éléments majeurs (e.g. [O'Hanley, 1996](#)).

(ppm) [Ref.]	400 m Sediments [1-4]	1000 m Altered OC [2,5]	1000 m Fresh OC [6-9]	3000 m Gabbro [9-12]	6000 m Dep. Mantle [1, 13-18]	2000 m Serpentinites [19-22]
B	120	26	0.5	2.7	0.03	60
As	10	0.5	0.5	0.7	0.014	0.8
Cs	3.2	0.32	0.01	0.02	0.001	0.15
Li	40	14	6	1	1	1.26
Be	2	0.58	0.5	0.2	0.025	0.023
Ba	1527	15.6	15	9.5	1.2	8.2
Rb	50.6	13.7	1.5	0.56	0.1	0.5
Pb	30	0.44	0.4	0.6	0.06	1.2
Th	7.1	0.17	0.2	0.15	0.02	0.039
U	1.5	0.39	0.06	0.05	0.007	0.0098
Sr	333	109	120	158	13.2	56
La	39.5	3.4	4	4.8	0.31	0.33
Ce	50	11.4	12	14.9	0.95	0.54
Sm	10	3.95	4	3.1	0.32	0.095
Yb	5	4.02	4	2.8	0.4	0.042
Ni	120	53	60	138	2026	2333

+++	++	+	-	--	---
-----	----	---	---	----	-----

**Table III.1:** Teneur moyenne en certains éléments traces mobiles dans les lithologies constitutives de la lithosphère océanique (compilé par [Tenthorey & Hermann, 2004 supplementary data](#)).

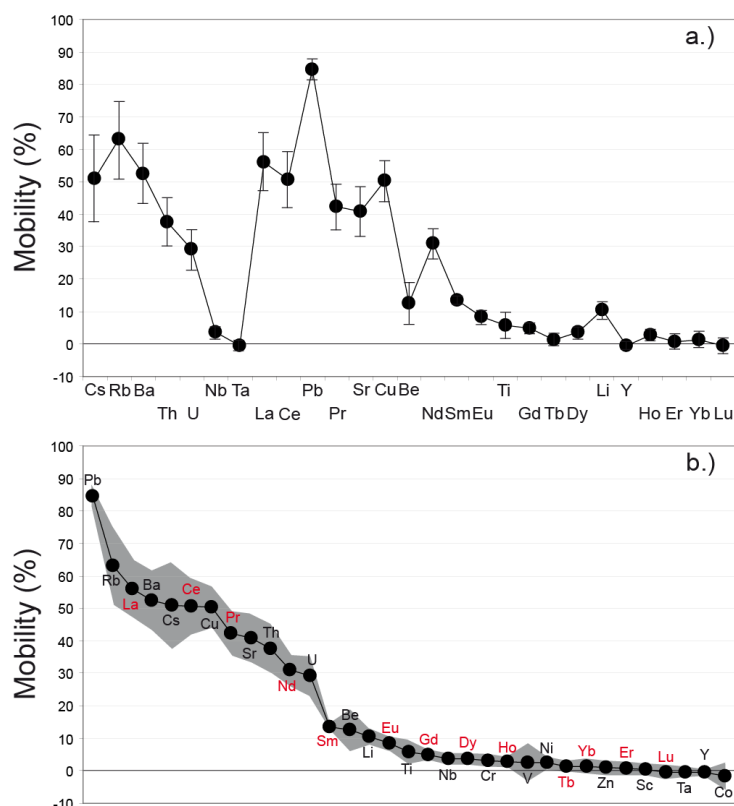
References: 1) [Leeman et al., 1994](#) ; 2) [Leeman, 1996](#) ; 3) [Plank & Langmuir, 1993](#) ; 4) [Plank & Langmuir, 1998](#) ; 5) [Kelley et al., 2003](#) ; 6) [Chaussidon & Jambon, 1994](#) ; 7) [Fisk & Kelley, 2002](#) ; 8) [Hofmann, 1988](#) ; 9) [Ryan, 2002](#) ; 10) [Chan et al., 2002](#) ; 11) [Hart et al., 1999](#) ; 12) [Matschullat, 2000](#) ; 13) [Carr et al., 1990](#) ; 14) [Chauvel et al., 1992](#) ; 15) [McCulloch & Bennett, 1994](#) ; 16) [Seitz & Woodland, 2000](#) ; 17) [Sims et al., 1990](#) ; 18) [Wood, 1979](#) ; 19) [Hattori & Guillot, 2003](#) ; 20) [Leeman & Sisson, 1996](#) ; 21) [Savov et al., 2004](#) ; 22) [Scambelluri et al., 2004](#).

Au delà de ces considérations se pose un problème majeur pour la bonne compréhension du cycle géochimique des zones de subduction, notamment sur l'utilisation des éléments mobiles comme traceurs du recyclage du matériel hydraté par de l'eau de mer et subduit. Une des principales questions concerne l'efficacité des serpentinites dans le transfert des éléments mobiles, et ce à des profondeurs importantes correspondantes à la limite de stabilité de l'antigorite (*antigorite breakdown* ; 650-700°C soit 100 à 170 km de profondeur au niveau d'une zone de subduction classique). En effet la particularité des éléments mobiles est justement d'être facilement remobilisés, et ce de manière plus ou moins importante ([Fig. III.1](#)). Certaines études ont démontré la mobilité de ces éléments lors du métamorphisme prograde de subduction. [Bebout et al. \(1999\)](#) ont observé par exemple

que le Bore et le Lithium étaient rapidement remobilisés par des fluides issus de métasédiments à relativement basse température (200-300°C), de même que l'Arsenic et l'Antimoine à plus haute température (350-400°C).

Ainsi qu'advient-il de ces éléments stockés par les serpentinites lors de leur subduction et du métamorphisme prograde associé ?

Nous tenons à préciser que nous nous sommes intéressés aux éléments classiques utilisés en géochimie, mais aussi à des éléments un peu moins utilisés tels que B, Li, As et Sb. En effet si la mobilité des éléments traces incompatibles classiques commence à être relativement bien comprise, notamment par des travaux expérimentaux (Kogiso *et al.*, 1997 ; Fig. III.1), il en est tout autre de ces éléments moins utilisés.



**Figure III.1:** Haut : Mobilité des éléments traces incompatibles déterminés d'après les travaux expérimentaux de déshydratation de la croûte océanique (amphibolite) de Kogiso *et al.* (1997). La barre d'erreur représente l'écart type obtenu sur six expériences. Bas : Les éléments sont reclassés par ordre décroissant de mobilité (%) dans les fluides aqueux. Le champ gris représente l'incertitude. Les Terres Rares sont notées en rouge.

Prenons par exemple les cas du Bore et Lithium. Ces deux éléments présentent un intérêt pour les géochimistes par leurs caractéristiques intrinsèques. Ils sont tous deux mobiles dans les fluides ce qui en fait d'excellents traceurs. De plus ils présentent chacun deux isotopes de masses très différentes, et donc des possibilités de fractionnement importantes. Des études sur les laves d'arc ont démontré que les concentrations en éléments mobiles, notamment en éléments légers, diminuaient avec l'augmentation de la profondeur du *slab* et/ou de sa distance à la fosse (Fig. I.23 et références associées). Il est donc nécessaire de comprendre les processus qui contrôlent le cycle géochimique de ces éléments dans les zones de subduction. Nous savons pour partie que ces éléments sont

enrichis dans la croûte océanique par des processus d'altération tels que la serpentinitisation (e.g. Seyfried *et al.*, 1984 ; Table III.1). Des études récentes ont démontré de grands enrichissements en Li et B dans le manteau océanique serpentinitisé en position abyssale (Bonatti *et al.*, 1984 ; Decitre *et al.*, 2002 ; Benton *et al.*, 2004 ; Agranier *et al.*, 2007 ; Vils *et al.*, 2009). Cependant aucune étude n'a encore été réalisée sur des serpentinites en contexte de subduction.

### III.1.b.) Stratégie et approche analytique de l'étude

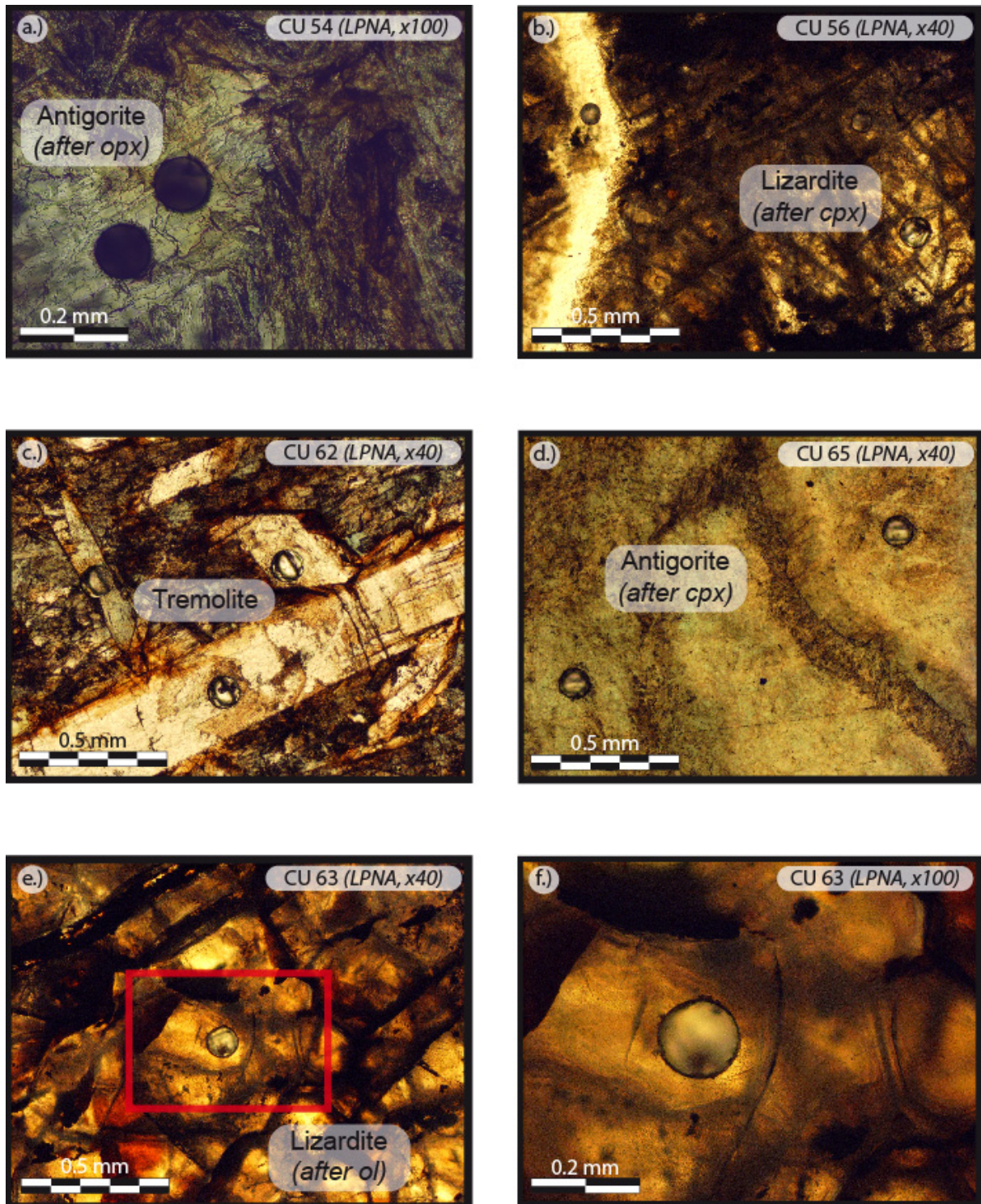
Pour appréhender le comportement des éléments mobiles stockés au sein des serpentinites et de leurs minéraux constitutifs durant la subduction, nous avons mené une étude géochimique sur roche totale et *in situ*. Premièrement nous avons contraint l'origine du protolithe et la nature des fluides percolant en utilisant les isotopes du Plomb sur les serpentinites de Cuba. Puis nous avons mesuré les concentrations en éléments majeurs et traces sur des serpentinites cubaines et dominicaines de nature abyssale, mais aussi sur quelques échantillons représentatifs du coin mantellique hydraté.

L'intérêt de l'analyse *in situ* par LA-HR-ICP-MS est qu'elle permet de déterminer quelles phases minérales expliquent les enrichissements en éléments mobiles observés sur roche totale. Qui plus est, elle permet de déterminer si ces enrichissements ont une relation, dans le cas des serpentines et autres phases d'altérations, avec la nature du minéral primaire. Cependant, il n'a pas toujours été possible de distinguer visuellement la nature du minéral primaire dans le cas de certains échantillons fortement serpentinitisés (Fig. III.2). Nous verrons que dans ce cas, la géochimie, notamment en éléments traces compatibles et Terres Rares nous sera d'une grande aide afin de déterminer le protolithe. D'autre part, les minéraux serpentineux étant de taille infra-millimétrique et présentant souvent des inclusions de natures variées, nous nous sommes restreint à analyser les zones qui nous paraissaient les plus homogènes ce qui, bien sûr, est un facteur limitant (Fig. III.2). Si le but premier de cette étude est de caractériser les phases serpentineuses, nous nous sommes aussi intéressés à d'autres phases associées (oxydes, amphiboles, chlorites), quand leur taille le permettait, ou aux phases minérales des veines (Fig. III.2c, g, i).

Afin de déterminer le comportement des éléments mobiles incorporés dans les serpentinites durant la subduction, nous avons procédé à une étude comparative de nos échantillons avec ceux provenant du Site ODP 920 (23°N, ride médio-Atlantique, près de son intersection avec la faille transformante Kane ; zone MARK) et analysé parallèlement suivant la même méthode (Andreani *et al.*, in prep.).

L'ensemble des résultats et conclusions est reporté dans les publications suivantes. Le détail du protocole analytique est reporté en annexe.

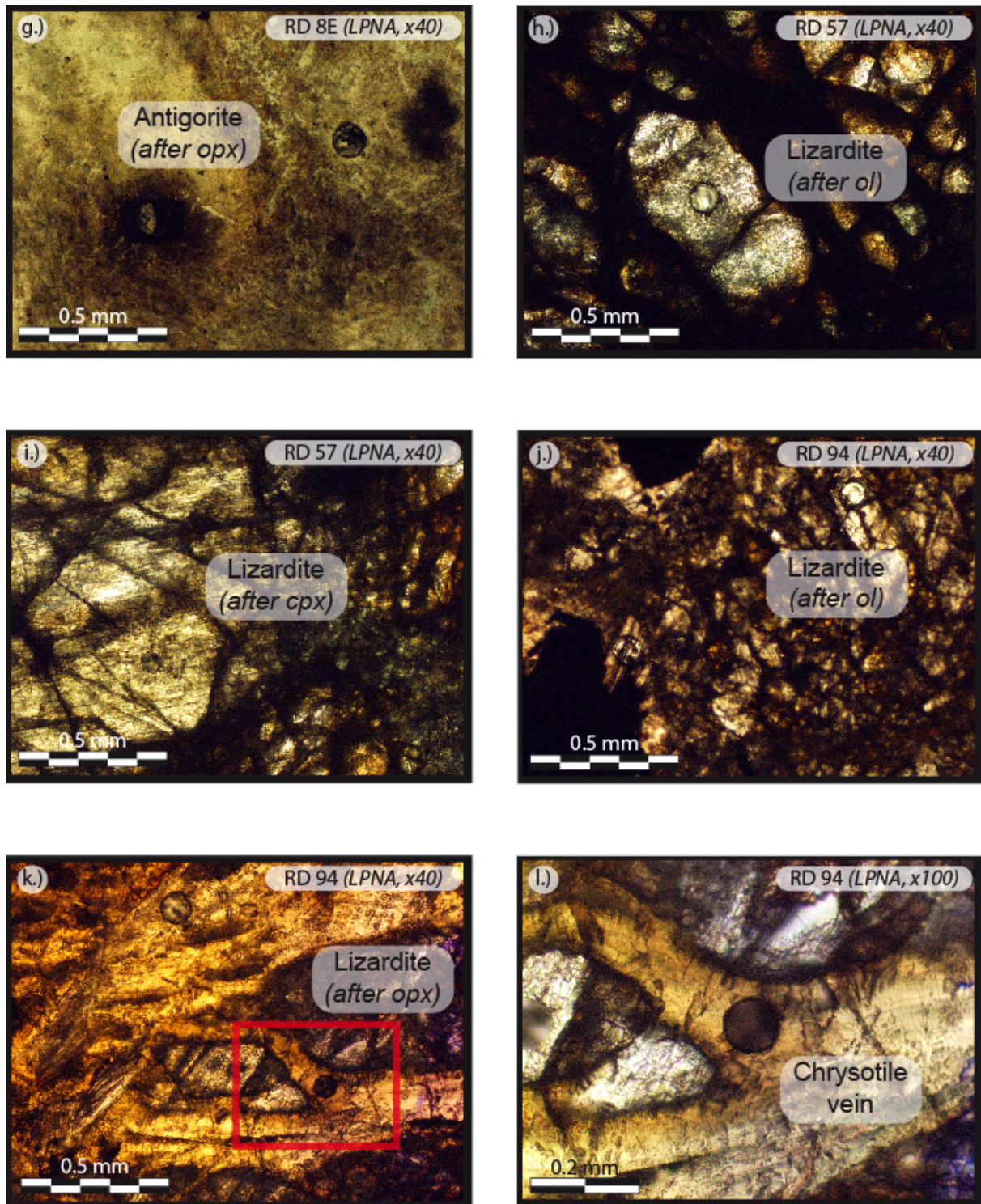




**Figure III.2:** Microphotographies de lames épaisses (150 µm).

- a.) Photographie de l'échantillon CU 54 en LPNA sous un grossissement x 100 montrant un ancien orthopyroxène serpentinisé (antigorite).
- b.) Photographie de l'échantillon CU 56 en LPNA sous un grossissement x 40 montrant un ancien clinopyroxène serpentinisé (lizardite) et recoupé par une veine à chrysotile.
- c.) Photographie de l'échantillon CU 62 en LPNA sous un grossissement x 40 montrant des baguettes de trémolite.
- d.) Photographie de l'échantillon CU 65 en LPNA sous un grossissement x 40 montrant d'anciens clinopyroxènes serpentinisés en antigorite.
- e.) et f.) Photographies de l'échantillon CU 63 en LPNA sous un grossissement x 40 et x 100 (correspondant au rectangle rouge en e.), respectivement, montrant en détail une zone jugée homogène et adéquate pour une mesure *in situ* dans de la lizardite formée après olivine.





**Figure III.2:** (suite) Microphotographies de lames minces.

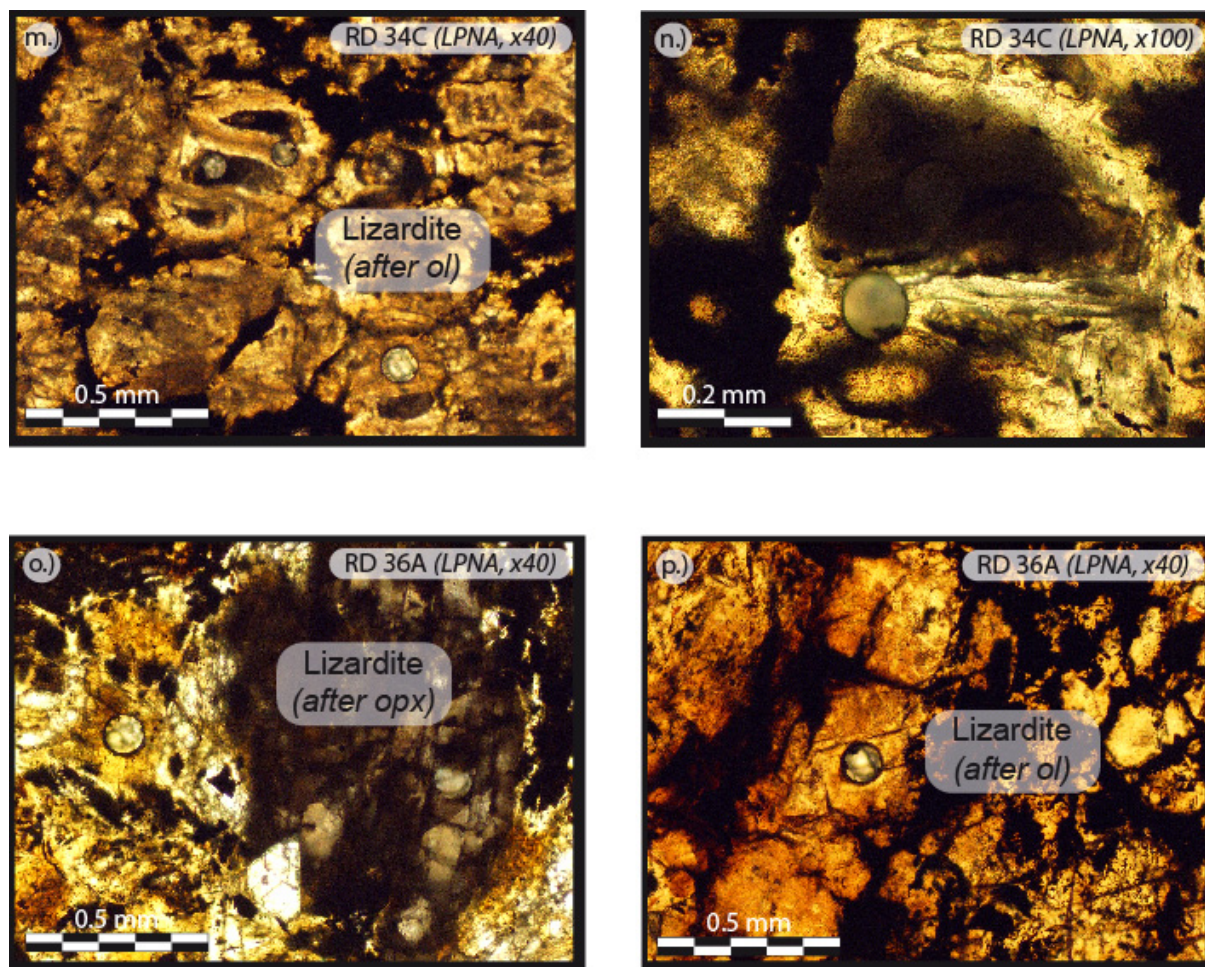
g.) Photographie de l'échantillon RD 8E en LPNA sous un grossissement x 40 montrant un ancien orthopyroxène serpentinisé (antigorite) ainsi qu'un oxyde.

h.) et i.) Photographies de l'échantillon RD 57 en LPNA sous un grossissement x 40 montrant des olivines et clinopyroxènes serpentinisés (lizardite). Seuls les cœurs homogènes ont été analysés par ablation laser.

j.) Photographie de l'échantillon RD 94 en LPNA sous un grossissement x 40 montrant une texture pseudomorphique après serpentinisation de l'olivine en lizardite.

k.) et l.) Photographies de l'échantillon RD 94 en LPNA sous un grossissement x 40 et x 100 (correspondant au rectangle rouge en k.), respectivement, montrant en détail une veine à chrysotile.





**Figure III.2:** (suite) Microphotographies de lames minces.

m.) et n.) Photographies de l'échantillon RD 34C en LPNA sous un grossissement x 40 et x 100 (correspondant au rectangle rouge en m.), respectivement, présentant une texture pseudomorphique après serpentinisation de l'olivine.

o.) et p.) Photographies de l'échantillon RD 36A en LPNA sous un grossissement x 40 montrant des cratères d'ablation laser dans des orthopyroxènes et olivines serpentinisés (lizardite).

**III.2.) Article 1 - In preparation for submission to *Chemical Geology***

**Behavior of fluid-mobile elements in serpentines  
from abyssal to subduction environments:  
Examples from Cuba and Dominican Republic**

Fabien DESCHAMPS<sup>(1)</sup>, Marguerite GODARD<sup>(2)</sup>, Stéphane GUILLOT<sup>(1)</sup>, Catherine  
CHAUVEL<sup>(1)</sup>, Muriel ANDREANI<sup>(3)</sup>, Kéiko HATTORI<sup>(4)</sup>, Bernd WUNDER<sup>(5)</sup>, Lydéric  
FRANCE<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, OSUG, 1381 rue de la Piscine, 38400 Grenoble Cedex 09, France

<sup>(2)</sup> Géosciences Montpellier (UMR 5243), UM2c , Place E. Bataillon, 34095 Montpellier, France

<sup>(3)</sup> Laboratoire de Sciences de la Terre (UMR 5570), Université Claude Bernard Lyon I, 2 rue Raphaël Dubois, 69622 Villeurbanne, France

<sup>(4)</sup> Department of Earth Sciences, University of Ottawa, 140 Louis Pasteur, Ottawa, Ontario, K1N 6N5, Canada

<sup>(5)</sup> Deutsches GeoForschungsZentrum, Section 3.3, Telegrafenberg, 14473 Potsdam, Germany

### ABSTRACT

Serpentinites from oceanic lithosphere are known to represent an important sink for fluid-mobile element. In order to constrain geochemical behavior of these elements hosted by serpentine during subduction processes, we examined abyssal serpentinites coming from the accretionary wedge of Greater Caribbean (Cuba and Dominican Republic). They represent subducted Atlantic oceanic lithosphere, which have experienced low to high-metamorphism, before being exhumed. These rocks are an opportunity to understand the chemical mobility of fluid-mobile elements during prograde metamorphism occurring along subduction plane. Associated to these rocks, we analysed also few serpentinites deriving from the hydration of mantle wedge. We present bulk-rock and in situ analysis of serpentinites and their primary and alteration-related phase obtained on (LA-)HR-ICP-MS., coupled to a Pb-isotopes study. Serpentinites display strong enrichment in fluid-mobile element indicating extensive fluid-rock interaction. In situ composition allows the distinction of three groups of serpentines related to primary minerals (olivine or pyroxenes). Fluid-mobile elements are strongly enriched in serpentine phases.

Compositions of the oceanic derived samples, especially in fluid-mobile elements, are relatively close to the abyssal peridotites without evidence of mobility for trace elements during prograde metamorphism. It confirms that the observed enrichment result from sea-water/peridotites interactions at the ridge. Also it suggests that mobile element stored into serpentine minerals become immobile during subduction processes. Major consequence of this observation is that serpentine minerals are a good sink for mobile element (As, Sb and B) into subduction zones, until their dehydration. Additionally, Pb isotopes and high As-Sb contents suggest the participation of a sedimentary component during hydration; we propose a second serpentinization event taking place in trench zones, and due to the reactivation of normal faults from spreading center or formation of new bending normal fault. Concerning the mantle wedge serpentinites, they present characteristics of hydrothermal fluids, but without strong enrichment in As and Sb. We suggest the absence of a sedimentary input indicating that serpentinization of mantle wedge took place at middle depth, below 20-25 km and dehydration of sediments, but in the stability field of lizardite/chrysotile (below 250-400°C).

**Keywords:** serpentinites; subduction zones; abyssal peridotites; fluid-mobile elements.

### 1. INTRODUCTION

Seawater interaction with abyssal peridotites at the seafloor is an important process for chemical exchanges between mantle and ocean at slow-spreading ridges ([Mével et al., 2003](#)). Serpentinites from oceanic lithosphere are known to represent an important sink for fluid-mobile element, notably boron ([Bonatti et al., 1984](#) ; [O'Hanley, 1996](#) ; [Tenthorey and Herman, 2004](#) ; [Scambelluri et al., 2004a, b](#)). In parallel we know extreme enrichment in fluid-mobile element (FME; e.g. As, Sb, B, U, Li) in high-pressure serpentine minerals (antigorite) coming from the parts of the mantle wedge hydrated by the release of fluids from the downwelling slab (Himalaya, [Hattori and Guillot, 2003, 2007](#); [Deschamps et al., 2009](#)). If it is now established that, during subduction, abyssal serpentinites can remain stable down to important depths (~ 150 km) and temperatures (up to 650-700°C; [Ulmer and Trommsdorff, 1995](#); [Wunder and Schreyer, 1997](#); [Wunder et al., 2001](#)), the fate of FME incorporated into serpentine phases during prograde metamorphism is still unknown.

In order to constrain the geochemical behavior of FME hosted by serpentine during subduction processes, we examined abyssal serpentinites coming from the accretionary wedge of Greater Caribbean (Cuba and Dominican Republic). These serpentinites sample the Atlantic oceanic lithosphere, which have experienced low- to high-grade metamorphism (greenschist to eclogite facies; [Hattori and Guillot, 2007](#); [Saumur et al., 2010](#)), before being exhumed. These oceanic serpentinites are associated in the field with serpentinites representing the hydrated mantle wedge ([Saumur et al., 2010](#)). We analysed also the later in order to characterize geochemical transfers from the subducting oceanic lithosphere to the overlying mantle wedge peridotite. This association of rocks is an opportunity to understand the chemical mobility of FME during prograde metamorphism occurring along subduction surface.

We did measurements of Pb isotope compositions for Cuban samples to characterize the nature of protolith and hydrating fluid(s). We carried out in situ trace element analyses on serpentine phases and associated minerals from abyssal and mantle wedge serpentinites. We then discuss the serpentine composition in FME in the light of published values from serpentine minerals from abyssal peridotites outcropping on the seafloor.

### 2. SAMPLING

Cuba and Dominican Republic are located in the northern part of the extinct Greater Antilles volcanic arc, marking the northern margin of the Caribbean plate. Formation of this volcanic arc results of the formation of an early Cretaceous arc on the southern margin of the North American plate due to the subduction of the Farallon plate in the Pacific Ocean ([Pindell](#)

[et al., 2005](#)). In the mid-cretaceous, the geometry of the plates changes, causing migration of the arc from the Pacific to the Atlantic side, polarity reversal of subduction at Aptian-Albian transition, and the divergence between North and South America accommodated by rifting at the Proto-Caribbean ridge ([Meschede and Frisch, 1998](#); [Pindell et al., 1988](#)). Well preserved ophiolitic terranes outcrop in the northern part of Cuba (Escambray massif and Zaza zone) and in the Dominican Republic (Rio San Juan Complex). They are characterized by abundant serpentinites associated with metamorphic rocks and therefore these massifs are particularly interesting for studying serpentinites in convergent settings. For this geochemical study, we selected samples from serpentinite series had already been well characterized in terms of geological setting, petrology and geochemistry ([Auzende et al., 2002](#); [Hattori and Guillot, 2007](#); [Saumur et al., 2010](#)).

### 2.1. Cuban serpentinites

The island of Cuba is composed by a series of accreted terranes with continental and oceanic origin, and younger than Jurassic ([Iturralde-Vinent, 1994](#)). The Zaza zone and Escambray massif are included in the central Cuba unit ([Meyerhoff and Hatten, 1968](#)). The Zaza zone represents an allochthonous oceanic unit and is made by a mélange of lenses of eclogitic basalts and gabbros associated with strongly deformed serpentinites ([Piotrowska, 1993](#)). It is a relic of an accretionary prism developed during the southward subduction of the Proto-Caribbean oceanic plate ([Pindell et al., 1988](#)). It is located on the north of the late Cretaceous arc. The Escambray massif outcrops to the SW of the Zaza zone. It represents an old accretionary prism formed in a forearc of the Cretaceous Caribbean “Great Arc” ([Burke, 1988](#); [Pindell et al., 2005](#)). The Escambray massif is mainly composed by lenses of serpentinites (several hundred meters in length) associated with metasedimentary rocks and metamorphosed basalts ([Schneider et al., 2004](#); [Stanek et al., 2006](#)).

Samples CU 54, CU 56, and CU 62 were sampled from the eclogite-bearing serpentinite mélange in the Zaza zone, whereas sample CU 65 is coming from the zoisite-eclogitic facies nappe in the Escambray massif (see location of samples in [Hattori and Guillot, 2007](#)). These serpentinites sample the subducted Atlantic lithosphere. Sample CU 63 is coming from the deformation zone between the Zaza zone and the base of the Cretaceous arc to the north; this sample was interpreted as part of the mantle wedge exhumed during obduction ([Hattori and Guillot, 2007](#)).

### 2.2. Dominican serpentinites

Dominican serpentinites are coming from the Rio San Juan Complex (RSJC), in the northern part of Dominican Republic (NE margin of Hispaniola) which is mostly covered by sedimentary rocks from Miocene to Quaternary ([Draper and Nagle, 1991](#)). This complex is



divided into three parts: the Gaspar Hernandez serpentinites in the north, metamorphic terranes mainly composed by retrograded blueschists and eclogites in the central part, and the Cuaba Gneiss and the Rio Boba Gabbro to the South. The central part of RSJC complex essentially composed by high pressure metamorphic rocks is intruded by two serpentinites mélanges, the Jagua Clara Mélange and the Arroyo Sabana Mélange. They represent tectonic mélanges containing meter-scale blocks of blueschist (peak metamorphism conditions of 17-18 kbars/340-380°C), eclogites (23kbar/750°C; [Krebs et al., 2008](#)) and metamorphosed felsic rocks. Finally, massive boulders of serpentinites outcrop in the southern part of RSJC, near the intersection with the Septentrional Fault Zone and Bajabonico Fault in Lomá Quita Espuela and Rio Cuevas. They are associated with garnet peridotite and eclogite boulders.

Samples RD 8E, RD 94, and RD06 52A are coming from the HP-LT serpentinites Jagua Clara Mélange in the central part of the RSJC. The remaining samples come from a large outcrop in the southern part of RSJC near the Septentrional Fault Zone. Samples RD 34C and RD 36A come from the Lomá Quita Espuela area, which preserves relics of the hydrated mantle wedge, while RD 57 and RD 62 were sampled in Rio Cuevas area and represent part of the ancient subducted lithosphere (see geological map and location in [Saumur et al., 2010](#)).

### 3. ANALYTICAL PROCEDURE

A fraction of each sample was crushed first into small fragments and then reduced to powder in an agate ring mill. Whole rock major elements are from [Hattori and Guillot \(2007](#); cuban samples), and from [Saumur et al. \(2010](#); dominican samples except RD 57 and RD 62). Complementary whole rock trace element data was acquired on the same HR-ICP-MS on which in situ trace element compositions were obtained.

#### 3.1. Whole rock major and trace element composition

Major elements concentrations were determined using a Philips PW 2400 X-ray fluorescent spectrometer at the University of Ottawa after fusing bulk rock powder with a flux composed of 78.5 wt.%  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  and 21.5 wt.%  $\text{LiBO}_2$ , following the analytical procedure described in [Hattori and Guillot \(2007\)](#). Results are reported in [Table 1](#).

Trace element concentrations (Li, Cd, Co, Ni, Cu, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, Rare Earth Elements (REE), Hf, Ta, Pb, Th, U and W) were determined on a ThermoFinnigan Element2 High Resolution (HR-) ICP-MS at Géosciences Montpellier (University Montpellier 2, France). Most elements were measured in low resolution mode ( $m/\Delta m \sim 400$ ), except Co, (.../...)

Sample	CU 54	CU 56	CU 65	CU 62	CU 63
<b>Rocks (a)</b>	Serp.	Serp.	Serp.	Hydr. cum.	Serp.
<b>Location (b)</b>	Zaza	Zaza	Escambray	Zaza	Def. Zone
<b>Protolith (c)</b>	Oceanic Lithosphere	Oceanic Lithosphere	Oceanic Lithosphere	Oceanic Lithosphere	Mantle Wedge
<b>SiO<sub>2</sub></b>	42.21	38.88	41.17	43.52	39.71
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.039	0.049	0.018	0.017	0.009
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.74	2.15	3.01	7.68	0.57
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (t)</b>	8.21	9.15	9.74	7.16	8.22
<b>MnO</b>	0.115	0.096	0.121	0.094	0.093
<b>MgO</b>	35.34	35.43	34.04	26.83	36.87
<b>CaO</b>	0.06	0.10	0.08	5.60	0.05
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	n.d.	n.d.	n.d.	0.34	n.d.
<b>K<sub>2</sub>O</b>	n.d.	n.d.	n.d.	0.037	0.001
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.004	0.005	0.004	0.008	0.008
<b>L.O.I.</b>	11.9	13.7	12.3	8.1	14.0
<b>Mg/Si</b>	1.08	1.18	1.07	0.80	1.20
<b>Al/Si</b>	0.05	0.06	0.08	0.20	0.02
<b>Mineralogy (d)</b>					
Serpentine:	Ant.	Liz., Chrys.	Ant.		Liz., Chrys.
Group 1 (Ol)	√				√
Group 2 (Opx)	√				
Group 3 (Cpx)		√	√		
Olivine:					
Pyroxene:					
Amphibole:			Eden.	Eden., Trem.	
Chlorite:	Clinochlore	Clinochlore		√	
Talc:	√		√	√	
Iron oxide:		Magn.			Magn.
Calcite:					

**Table 1:** Mineralogy and whole rock major element compositions of samples from Cuba and Dominican Republic. (n.d. = not determined). Major elements are compiled from [Hattori and Guillot \(2007\)](#) and [Saumur et al. \(2010\)](#).

(a) Rocks: Serp = serpentinites; Hydr. cum. = hydrated cumulate; Hydr. per. = hydrated peridotites.

(b) Location: Cuba: Zaza = Zaza zone; Escambray = Escambray massif; Def. Zone = major deformation zone; Dominican Republic: Mélange = HP-LT serpentinites Jagua Clara mélange from central part of Rio San Juan complex; SFZ-LQE = Septentrional fault zone, Loma Quita Espuela; SFZ-RC = Septentrional fault zone, Rio Cuevas (see text for details).

(c) Protolith: Oceanic lithosphere = abyssal peridotites; Mantle wedge = forearc mantle wedge peridotites.

(d) Ant. = antigorite; Liz. = lizardite; Chrys. = chrysotile; Eden. = edenite; Trem. = tremolite; Mg. Hb. = magnesio-hornblende; Hb. = hornblende; Magn. = magnetite; Chr = chromite.

Sample	RD 8E	RD 94	RD0652A	RD 57	RD 34C	RD 36A	RD 62
<b>Rocks (a)</b>	Serp.	Serp.	Serp.	Hydr. per.	Serp.	Serp.	Hydr. cum.
<b>Location (b)</b>	melange	melange	melange	SFZ - RC	SFZ - LQE	SFZ-LQE	SFZ - RC
<b>Protolith (c)</b>	Oceanic Lithosphere	Oceanic Lithosphere	Oceanic Lithosphere	Oceanic Lithosphere	Mantle Wedge	Mantle Wedge	Oceanic Lithosphere
<b>SiO<sub>2</sub></b>	39.3	44.72	42.31	41.18	39.84	40.84	43.68
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.020	0.047	0.108	0.077	0.021	0.022	0.608
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.60	2.51	1.16	1.63	0.70	0.69	13.36
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (t)</b>	10.03	8.14	9.89	13.25	8.75	8.60	10.67
<b>MnO</b>	0.060	0.119	0.120	0.189	0.118	0.086	0.182
<b>MgO</b>	37.00	34.98	33.94	32.89	38.02	37.25	15.95
<b>CaO</b>	0.06	0.18	3.19	6.51	0.48	0.39	11.97
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.87
<b>K<sub>2</sub>O</b>	n.d.	n.d.	0.003	0.024	n.d.	0.001	0.329
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.010	0.020	0.010	0.010	0.010	0.010	0.100
<b>L.O.I.</b>	12.7	10.0	9.9	4.6	13.1	13.6	1.5
<b>Mg/Si</b>	1.21	1.01	1.03	1.03	1.23	1.18	0.47
<b>Al/Si</b>	0.05	0.06	0.03	0.04	0.02	0.02	0.35
<b>Mineralogy (d)</b>							
Serpentine:	Ant.	Liz., Chrys.	Ant.	Liz.	Liz., Chrys.	Liz., Chrys.	
Group 1 (Ol)		√	√	√	√	√	
Group 2 (Opx)	√	√	√			√	
Group 3 (Cpx)	√		√	√			
Olivine:		√		Forsterite			
Pyroxene:		Enstatite	Augite	Diospide		Enstatite	Diospide
Amphibole:		Eden., Mg. Hb.		Eden., Mg. Hb.	Eden., Mg. Hb.		Hb.
Chlorite:	Clinochlore	Clinochlore	Clinochlore	Clinochlore	Clinochlore	√	
Talc:	√	√			√		
Iron oxide:	Magn., Chr.	Magn., Chr.	Hematite	Magn.	Magn., Chr.	Magn., Chr.	
Calcite:	√		√	√			

**Table 1:** Continued.

(a) Rocks: Serp = serpentinites; Hydr. cum. = hydrated cumulate; Hydr. per. = hydrated peridotites.

(b) Location: Cuba: Zaza = Zaza zone; Escambray = Escambray massif; Def. Zone = major deformation zone; Dominican Republic: Mélange = HP-LT serpentinites Jagua Clara mélange from central part of Rio San Juan complex; SFZ-LQE = Septentrional fault zone, Loma Quita Espuela; SFZ-RC = Septentrional fault zone, Rio Cuevas (see text for details).

(c) Protolith: Oceanic lithosphere = abyssal peridotites; Mantle wedge = forearc mantle wedge peridotites.

(d) Ant. = antigorite; Liz. = lizardite; Chrys. = chrysotile; Eden. = edenite; Trem. = tremolite; Mg. Hb. = magnesio-hornblende; Hb. = hornblende; Magn. = magnetite; Chr = chromite.

Ni, and Cu that were analyzed in medium resolution mode ( $m/\Delta m \sim 4000$ ) and As, measured in high resolution mode ( $m/\Delta m \sim 10000$ ). The analytical procedure is described in [Deschamps et al. \(2009\)](#). The precision and accuracy of the HR-ICP-MS analyses were assessed by measuring as unknowns three rock standards: dunite DTS-1, peridotite JP-1 and serpentinite UBN. Detection limits, procedural blanks and values obtained for the rock standards are reported in [Deschamps et al. \(2009\)](#). Our results shows good agreement between measured values and expected values for the international standards, and reproducibility is generally better than 1 % at concentrations > 1 ppm; it is within 1-5% for concentrations of 10-1000 ppb, and 5-10 % for concentrations less than 10 ppb. Results of trace elements analyses for Cuban and Dominican serpentinites are reported in [Table 2](#).

### 3.2. Lead isotopes

The Pb chemistry was done at LGCA (Grenoble, France) while the isotopic ratios were measured by MC-ICP-MS at Ecole Normale Supérieure (ENS) of Lyon (France). The method for Pb elution is described in [Deschamps et al., 2009](#). Procedural blank was negligible (< 50pg;  $n = 2$ ) relative to the amounts of Pb in samples and blank correction was not applied. No age corrections were applied to our samples as we cannot consider hydrated peridotites as a closed system (due to fluid circulation). Results are reported in [Table 3](#).

### 3.3. Minerals characterization

A Siemens D5000 X-ray diffractometer at LGIT (Grenoble, France) was used to characterize the mineralogy of bulk samples. Major element concentrations of minerals were determined on a Cameca SX 100 electron microprobe at the Laboratory Magma et Volcans (Clermont Ferrand, France). The operating condition were 15 kv accelerating voltage, sample current of 15 nA and count time of 10s/element, except for Ni (20s). Standards used were albite (Na), forsterite (Mg), orthose (K), wollastonite (Ca and Si),  $MnTiO_3$  (Ti and Mn),  $Cr_2O_3$  (Cr), fayalite (Fe), olivine (Ni), and synthetic  $Al_2O_3$  (Al).

In situ trace element compositions were determined at Géosciences Montpellier (University Montpellier 2, France) with a ThermoFinnigan Element 2 HR-ICP-MS using a single collector double-focusing sector field Element XR (eXtended Range) coupled with laser ablation (LA) system, a Geolas (Microlas) automated platform housing a 193 nm Compex 102 laser from LambdaPhysik. Analyses were conducted using a modified ablation cell of ca. 30 cm<sup>3</sup>, which resulted in a shorter washout time and an improved sensitivity compared to the initial larger ablation cell. Analyses were carried out on 150 μm thick polished sections. Ablation experiments were conducted in a helium atmosphere, which enhances sensitivity and reduces inter-element fractionation ([Gunther and Heinrich, 1999](#)).

(.../...)

Sample	CU 54	1 $\sigma$ error	CU 56	1 $\sigma$ error	CU 65	1 $\sigma$ error	CU 62	1 $\sigma$ error	CU 63	1 $\sigma$ error
		(ppb)		(ppb)		(ppb)		(ppb)		(ppb)
Li (ppm)	2.79	0.13	0.96	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.66	0.04
Co	84	2.05	121	4.01	107	4.92	87	1.74	119	3.07
Ni	1570	44.99	2358	55.40	2114	20.74	1715	7.85	3603	22.46
Cu	14.0	0.36	25.8	0.67	60.3	0.77	3.1	0.09	3.8	0.17
As	3.74	0.15	0.34	0.10	0.64	0.31	0.64	0.23	0.19	0.05
Rb	0.09	4.79	0.06	2.05	0.04	2.76	0.239	3.25	0.13	3.12
Sr	3.95	50.49	1.11	18.71	0.61	27.83	21.117	341.53	2.08	9.47
Y	0.891	13.40	0.973	8.64	1.032	6.55	4.892	56.93	0.128	1.42
Zr	0.318	1.67	0.473	6.45	0.322	8.16	0.558	21.11	0.140	2.61
Nb	0.129	4.03	0.011	0.66	0.092	8.26	0.020	0.75	0.006	0.69
Cd	0.03	0.01	0.02	0.00	0.04	0.01	0.07	0.01	0.06	0.02
Cs	0.020	0.20	0.012	0.34	0.012	0.93	0.014	0.51	0.011	1.87
Ba	29.200	69.74	0.735	26.97	0.708	16.45	1.427	22.02	2.453	39.57
La	0.3382	2.14	0.0202	0.55	0.0310	0.82	0.0697	0.69	0.0273	0.95
Ce	0.9326	10.67	0.0432	0.89	0.1120	1.16	0.3531	6.40	0.0644	0.62
Pr	0.1309	1.35	0.0096	0.34	0.0232	0.36	0.0979	1.29	0.0090	0.58
Nd	0.5850	11.83	0.0853	0.82	0.1434	3.50	0.7546	1.14	0.0386	1.91
Sm	0.1588	5.43	0.0515	1.02	0.0664	5.25	0.3904	2.06	0.0093	1.21
Eu	0.0340	0.57	0.0203	0.82	0.0185	0.47	0.0650	0.49	0.0040	0.18
Gd	0.1808	6.49	0.1117	4.95	0.1258	5.68	0.7282	13.09	0.0114	0.32
Tb	0.0280	0.79	0.0218	0.26	0.0268	0.27	0.1412	0.46	0.0022	0.09
Dy	0.1808	5.68	0.1706	7.49	0.2068	4.93	1.0284	12.24	0.0195	1.98
Ho	0.0349	0.84	0.0390	0.75	0.0444	0.76	0.2095	0.77	0.0049	0.20
Er	0.1053	3.23	0.1169	0.55	0.1344	0.95	0.5618	8.79	0.0175	1.01
Tm	0.0165	0.45	0.0194	0.46	0.0225	0.16	0.0792	1.08	0.0037	0.08
Yb	0.1091	3.50	0.1356	4.53	0.1685	0.57	0.4575	4.95	0.0299	2.02
Lu	0.0180	0.55	0.0252	0.31	0.0299	0.31	0.0687	1.21	0.0061	0.37
Hf	0.0151	1.30	0.0221	1.64	0.0175	1.60	0.0412	0.98	0.0040	1.08
Ta	0.0060	0.21	0.0002	0.03	n.d.	n.d.	0.0015	0.04	0.0001	0.02
W	n.d.	n.d.	0.014	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.003	0.00
Pb	n.d.	n.d.	0.264	2.74	0.283	10.22	0.603	11.72	0.623	2.40
Th	0.251	4.40	0.008	0.48	0.028	0.11	0.019	0.40	0.011	0.79
U	0.073	1.55	0.135	1.40	0.248	1.39	0.056	0.53	0.017	0.84

**Table 2:** Whole rock trace element (HR-ICP-MS) concentrations (in ppm) for cuban and dominican serpentinites. (n.d. = not determined).



Sample	RD 8E	1 $\sigma$ error	RD 94	1 $\sigma$ error	RD0652A	1 $\sigma$ error	RD 34C	1 $\sigma$ error	RD 57	1 $\sigma$ error
		(ppb)		(ppb)		(ppb)		(ppb)		(ppb)
Li (ppm)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.92	0.09	n.d.	n.d.	2.01	0.06
Co	109	3.44	105	3.45	133	2.18	123	1.17	129	7.40
Ni	2108	66.90	2132	26.16	1399	36.59	2221	30.04	516	7.94
Cu	9.9	0.45	5.2	0.26	3.3	0.03	1.4	0.05	7.5	0.20
As	1.52	0.27	0.31	0.20	1.70	0.78	0.22	0.05	0.64	0.33
Rb	0.04	2.02	0.08	1.70	0.04	1.21	0.09	2.81	0.59	12.04
Sr	15.99	415.77	3.84	63.96	5.73	52.03	16.46	190.92	16.64	95.67
Y	0.964	19.32	1.680	16.52	1.683	16.42	0.279	6.49	1.061	10.30
Zr	0.285	6.89	0.591	8.85	1.600	12.87	0.239	0.87	0.433	2.27
Nb	n.d.	155.97	0.029	0.58	0.010	0.32	n.d.	n.d.	0.006	0.38
Cd	0.01	0.01	0.05	0.01	0.08	0.00	0.01	0.00	0.04	0.01
Cs	0.012	2.07	0.088	2.45	0.008	0.48	0.077	0.88	0.036	2.08
Ba	0.441	28.59	16.488	218.40	1.706	25.01	22.112	299.30	11.672	106.12
La	0.0188	0.48	0.4027	3.35	0.0540	0.55	0.1590	2.44	0.0429	1.66
Ce	0.0932	2.15	0.1608	0.31	0.1472	3.39	0.3994	0.63	0.1210	1.76
Pr	0.0218	0.57	0.0930	2.01	0.0382	1.12	0.0508	0.56	0.0236	0.77
Nd	0.1546	3.46	0.4725	1.54	0.2808	2.54	0.2158	2.94	0.1667	2.01
Sm	0.0718	2.12	0.1025	6.40	0.1357	6.02	0.0478	2.19	0.0878	2.51
Eu	0.0195	0.56	0.0373	1.29	0.0580	0.82	0.0181	0.33	0.0500	0.56
Gd	0.1331	1.63	0.1866	1.20	0.2281	4.36	0.0557	1.43	0.1691	1.57
Tb	0.0263	0.35	0.0259	0.74	0.0438	1.18	0.0080	0.06	0.0303	0.52
Dy	0.1954	3.51	0.1631	1.68	0.3256	2.84	0.0473	0.18	0.2266	2.72
Ho	0.0430	1.02	0.0370	0.69	0.0714	0.43	0.0099	0.12	0.0474	0.64
Er	0.1252	3.36	0.1110	2.01	0.2044	1.81	0.0339	0.90	0.1338	5.73
Tm	0.0198	0.71	0.0160	0.42	0.0309	0.20	0.0056	0.16	0.0185	0.32
Yb	0.1284	1.68	0.1090	2.31	0.2074	0.63	0.0461	0.50	0.1167	0.68
Lu	0.0228	0.76	0.0242	0.53	0.0338	0.42	0.0096	0.16	0.0201	0.76
Hf	0.0244	1.17	0.0214	0.86	0.0757	2.20	0.0051	0.23	0.0204	1.45
Ta	n.d.	n.d.	0.0014	0.24	0.0009	0.35	0.0030	0.11	0.0002	0.06
W	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.025	0.00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	1.360	18.90	0.331	12.56	0.063	1.90	0.810	21.46	0.884	10.31
Th	0.002	0.12	0.011	0.58	0.002	0.33	0.061	0.57	0.002	0.47
U	0.019	0.30	0.009	0.04	0.042	0.42	0.041	0.72	0.008	0.41

**Table 2:** Continued.

The helium gas and particles from the sample were then mixed with argon before entering the plasma. Signals were acquired in Time Resolved Acquisition, devoting 2 mn for the blank and 1 mn for measurement of the analyses. The laser was fired using an energy density of 15 Jcm<sup>-2</sup> at a frequency of 7Hz and using a spot size of 77 µm for sample CU 54, and 122 µm for other samples. A large beam size was used during this study to get a better accuracy on our results. This resulted in a sensitivity of ~500 (B) to ~2000 cps/ppm for Li, Ni, Ti, Zn, As and Cr, and of ~18000 cps/ppm for the other analyzed elements based on measurements on the NIST 612 certified reference material. Oxide formation was monitored by measuring the ThO/Th ratio, and was below 0.7 %. <sup>29</sup>Si was used as internal standard. Concentrations were calibrated against the NIST 612 rhyolitic glass using the values given in [Pearce et al. \(1997\)](#). Data were subsequently reduced using the GLITTER software ([Van Achterberg et al., 2001](#)) using the linear fit to ratio method. This typically resulted in a 5 to 10% precision (1sigma) for most analyses evaluated by repeated analyses of reference basalt BIR 1-G (preferred values from [Jochum et al., 2005](#); [Jochum and Stoll, 2008](#)). Detection limits were below 0.05 ppm for all elements except Li, B, Ti, Cr, Ni, Zn and As (between 0.06 and 3 ppm). Note that we did a logical test ((Values - 2 σ error) > detection limit) to eliminate values too close from the detection limit. Results are reported in [appendixes 1 and 2](#).

To minimize the contribution of other phases, we analysed the homogeneous clear areas with characteristic habitus of lizardite, chrysotile, and antigorite, in the limit of apparatus optical resolution. It is possible that some serpentine phases contain dusty inclusions of magnetite and other minor secondary phases (chlorite, calcite).

Sample	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	± 2σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	± 2σ	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	± 2σ
CU 24	18.7524	±15	15.6599	±13	38.3040	±33
CU 62	18.5567	±13	15.6461	±14	38.2301	±34
CU 62 Bis	18.5595	±10	15.6471	±08	38.2358	±24
CU 63	18.1494	±15	15.6179	±15	38.0464	±39
CU 65	19.0177	±28	15.6718	±22	38.4549	±56
CU 69	18.6606	±12	15.6532	±10	38.5552	±28
CU 69 Rep	18.6595	±17	15.6534	±14	38.5677	±53
<b>MC-ICP-MS Standards</b>						
NBS 981						
Galer and Abouchami, 1998	16.9405		15.4963		36.7219	
Average (n=11)	16.9395	±330	15.4892	±174	36.6968	±224
Biais (ppm)	60		459		683	

**Table 3:** Pb isotope compositions for cuban serpentinites. Errors are given at the 2σ level.

### 4. RESULTS

#### 4.1. Petrology of serpentinites

The mineralogy of the studied samples is summarized in [Table 1](#).

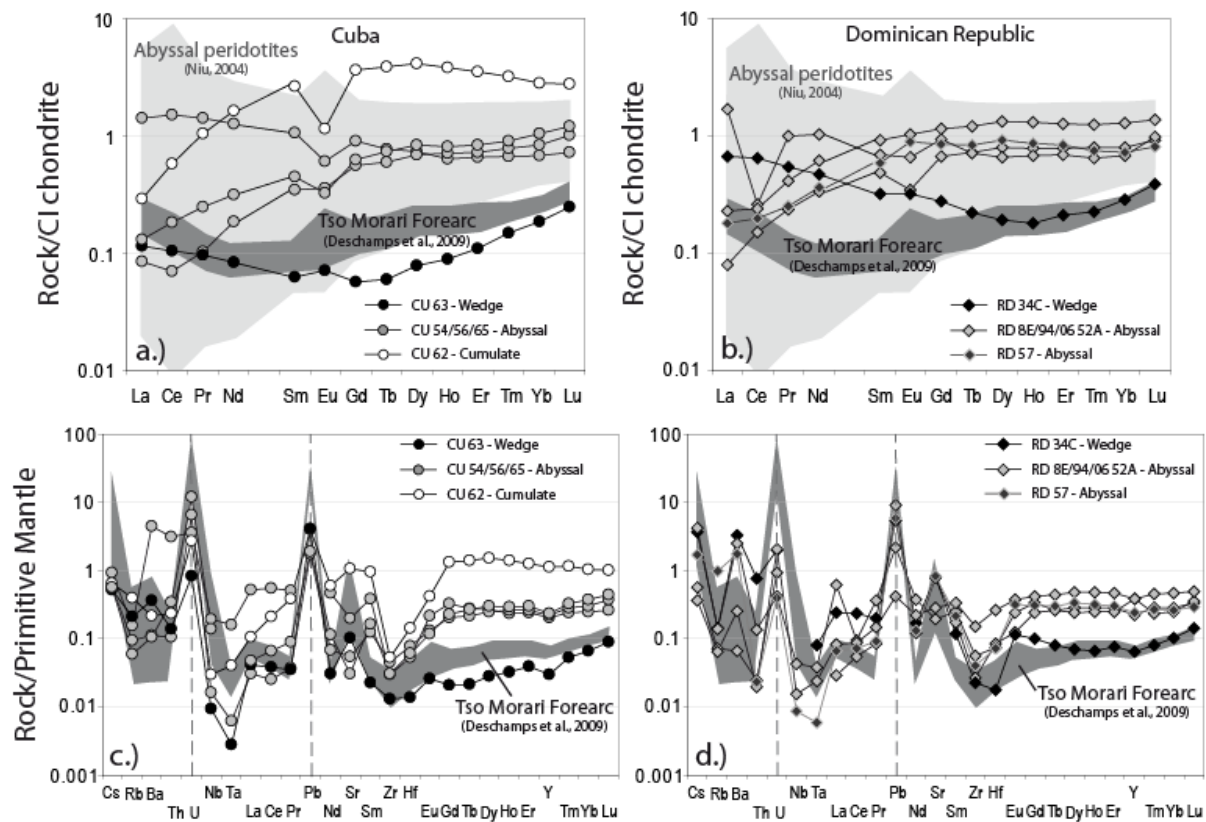
Four cuban samples are serpentinites with loss on ignition (LOI) of 11.9-14 wt.%. They are composed primarily of antigorite (CU 54 and CU 65) or of an assemblage of fine-grained lizardite and chrysotile (CU 56 and CU 63), plus minor disseminated magnetite, talc, edenite (CU 65), and chlorite (clinocllore in CU 54 and CU 56; [Table 1](#)). In samples CU 56 and CU 63, lizardite is characterized by a pseudomorphic hourglass texture (preserving the shape of the primary grains), whereas CU 54 and CU 65 have non-pseudomorphic textures dominated by penetrative blades of antigorite. The last sample, CU 62 (LOI = 8.1 wt.%), contains principally tremolite, edenite, chlorite and talc and represents a hydrated ultramafic cumulate ([Hattori and Guillot, 2007](#)).

Dominican serpentinites ( $9.9 < \text{LOI} < 13.6$  wt.%) are characterized by the same mineralogy as the cuban samples. They comprises mainly antigorite (RD 8E and RD06 52A) or an assemblage of lizardite/chrysotile (RD 34C, RD 36A and RD 94), with minor magnetite, chromite, hematite, talc, chlorite (clinocllore), amphibole (edenite, magnesio-hornblende). Several samples preserve relics of primary minerals as olivine (RD 94) and pyroxene (RD 36A, RD06 52A and RD 94). In particular, one sample, RD 57, is significantly less altered than associated serpentinites (LOI = 4.6 wt.%); it comprises mainly forsterite rich olivine and diopside presenting secondary alteration to lizardite, edenite, magnesio-hornblende and clinocllore. This sample is representative of a partially hydrated peridotite (less than 10% of hydrated phases). The last sample, RD 62, is an altered cumulate; it comprises mainly diopside and hornblende.

#### 4.2. Whole rock major and trace element compositions

On the basis of mineral and whole rock major element compositions, [Hattori and Guillot \(2007\)](#) and [Saumur et al \(2010\)](#) divided the serpentinites of Cuba and of the Dominican Republic, respectively, into two groups. The first group is characterized by low  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content (0.57-0.70 wt.%) that indicates a highly refractory mantle protolith, and high Cr# spinels (0.50-0.66; [Saumur et al, 2010](#)), that overlap in composition with Mariana forearc peridotites ([Ishii et al., 1992](#)). These serpentines were sampled in zones preserving the relics of the mantle wedge (CU 63 and RD 34C; [Hattori and Guillot, 2007](#); [Saumur et al, 2010](#)). The second group is characterized by moderate and highly variable  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content (1.16-3.01 wt.%), reflecting a more fertile mantle protolith, and low to moderate Cr# (0.2-0.55) in spinels. These compositions are typically that of abyssal peridotites (e.g., [Bodinier & Godard, 2003](#)

(bulk); [Dick & Bullen, 1984](#); [Dick 1989](#) (spinel). These serpentinites were interpreted as sampling the subducted oceanic lithosphere.



**Figure 1:** a.) and b.) Chondrite-normalized whole rock REE patterns for serpentinites from Cuba and Dominican Republic. Chondrite normalizing values were taken from [McDonough and Sun \(1995\)](#). c.) and d.) Primitive mantle-normalized spidergrams. Both locations are characterized by serpentinites enriched in Cs, U and Pb. Primitive mantle normalizing values were taken from [McDonough and Sun \(1995\)](#). Black patterns represent serpentinites deriving from hydrated mantle wedge (CU 63 and RD 34C) whereas grey patterns are for hydrated subducted/exhumed abyssal serpentinites (CU 54, 56, 65 and RD 8E, 94, 06 52A, 57). Pattern with white circle represent cumulative sample CU 62. In both diagrams, patterns from abyssal peridotites ([Niu, 2004](#)) and serpentinites from hydrated mantle wedge (Tso Morari, Himalaya, [Deschamps et al., 2009](#)) are shown in comparison.

Mantle wedge serpentinites, CU 63 and RD 34C, are both characterized by a strong depletion in the heavy Rare Earth Elements (REE) ([Figs. 1a, b](#)). CU63 displays a depleted C1-chondrite normalized REE pattern, although with a slight relative enrichment in light REE (LREE,  $La_N/Y_N \sim 0.91$ ), and a slight positive Eu anomaly ( $Eu_N/Eu^*_N = 1.2$ ) similar to that observed elsewhere in forearc serpentinites ([Savov et al., 2005](#)). In contrast, RD34C is distinguished by a strong enrichment in LREE, and to a lesser extent in the middle REE (MREE) relative to HREE ( $Gd_N/Yb_N = 1.20$ ;  $La_N/Yb_N = 3.45$ ). Such patterns are typically interpreted as the result of progressive melt/rock reequilibration associated with the percolation of LREE-rich melts infiltrating a depleted mantle ([Navon & Stolper, 1987](#); [Bodinier et al, 1990](#); [Bodinier & Godard, 2003](#)). The serpentinites formed after the subducted oceanic lithosphere (CU 54, CU 56, CU 65, RD 8E, RD 57, RD 94 and RD06 52A) are characterized

by less depleted compositions (e.g.,  $\text{Yb} = 1.11 \times \text{C1-chondrite}$ ) than mantle wedge serpentinites. They display relatively flat patterns from MREE to HREE ( $\text{Gd}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N} = 0.6 - 1.2 \times \text{C1-chondrites}$ ), and most samples are LREE depleted ( $\text{La}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N} \approx 0.23$ ) except for samples CU 54 and RD 94 that are distinguished by selective enrichments in LREE ( $\text{La}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N} = 1.89$ ). All these samples are marked by negative Eu anomalies, the extent of which is more important in the highly altered Cuban samples ( $0.37 < \text{Eu}_\text{N}/\text{Eu}_\text{N}^* < 0.79$ ), than for those coming from the Dominican Republic ( $0.6 < \text{Eu}_\text{N}/\text{Eu}_\text{N}^* < 1.00$ ). Finally, altered oceanic cumulate CU 62 (Fig. 1a) is distinguished by its high trace element content compared to serpentinites formed after peridotites (e.g.,  $\text{Yb} \sim 3 \times \text{C1-chondrites}$ ). It is characterized by a convex-upward REE pattern with a relative depletion in LREE ( $\text{La}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N} = 0.11$ ), similar to that of spinel pyroxenites in orogenic massifs (e.g., Bodinier & Godard, 2003). Like the other Cuban samples, it displays a negative Eu anomaly ( $\text{Eu}_\text{N}/\text{Eu}_\text{N}^* = 0.37$ ).

Whole rock compositions normalized to primitive mantle (PM, McDonough and Sun, 1995) show spiked U-shaped patterns marked by a strong enrichment in U and Pb relative to neighbouring elements ( $\text{U}/\text{Th} \sim 28 \times \text{PM}$  –  $\text{Pb}/\text{Ce} \sim 58 \times \text{PM}$ ) but variable Sr anomalies (Figs. 1c, d). In contrast Nb, Ta, Zr and Hf are systematically depleted relative to neighbouring elements (e.g.,  $\text{Nb}/\text{La} \sim 0.47 \times \text{PM}$ ;  $\text{Zr}/\text{Sm} \sim 0.25 \times \text{PM}$ ).

Concerning FME, all samples are enriched comparing to PM values (e.g. As, Li, Pb, U) but no extreme enrichment as observed for Tso Moriri serpentinites (Hattori and Guillot, 2003, 2007; Deschamps et al., 2009).

### 4.3. Lead isotopes composition

Isotopic ratios for Pb for Cuban samples are reported in Table 3. The ratios of  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vary from 18.15 to 19.02, those of  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  from 15.62 to 15.67, and those of  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  from 38.05 to 38.57. Samples are plotted in Figs. 2a, b and are aligned along a linear trend between a depleted mantle source and a radiogenic component. All samples define a linear trend converging toward a radiogenic source.

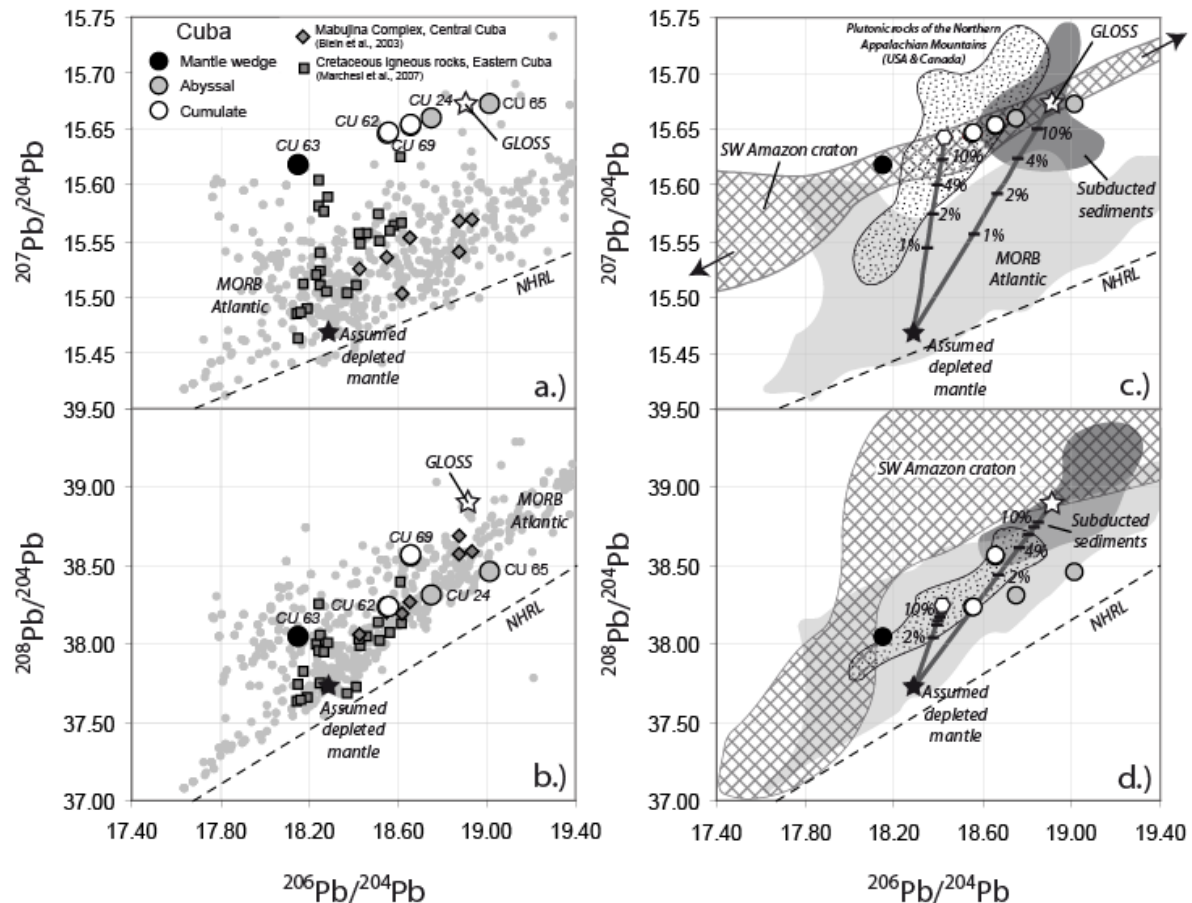
### 4.4. Mineral trace element compositions

Trace element compositions for serpentine phase, amphiboles, chlorites and iron oxides are reported in Appendixes 1 and 2.

#### 4.4.1. Serpentine phases

Combining petrological observations, particularly that of the alteration texture of the primary minerals for the less deformed samples, and in situ analysis allowed us to distinguish three groups characterized by different compositions, in particular for trace elements as illustrated in Figs. 3 and 4.

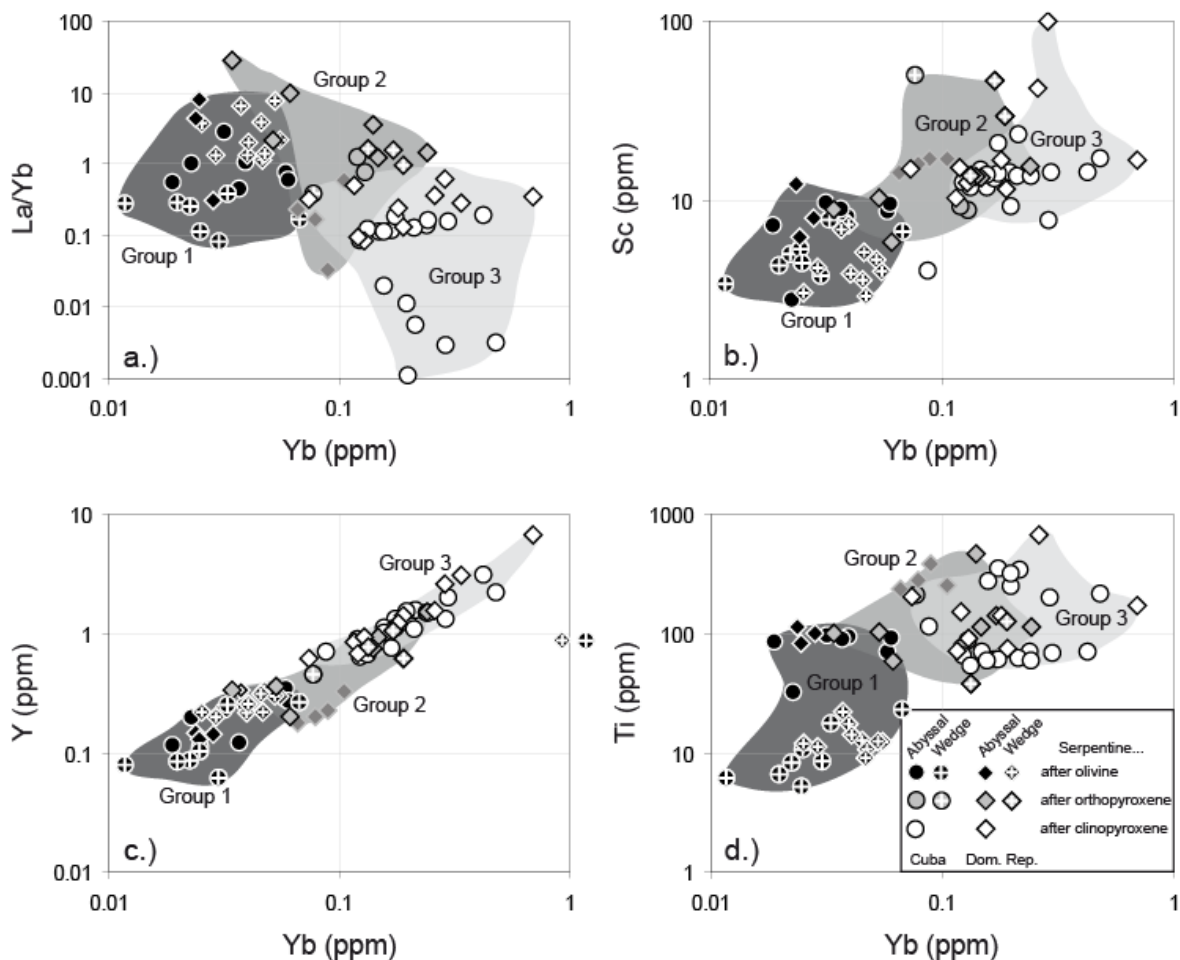




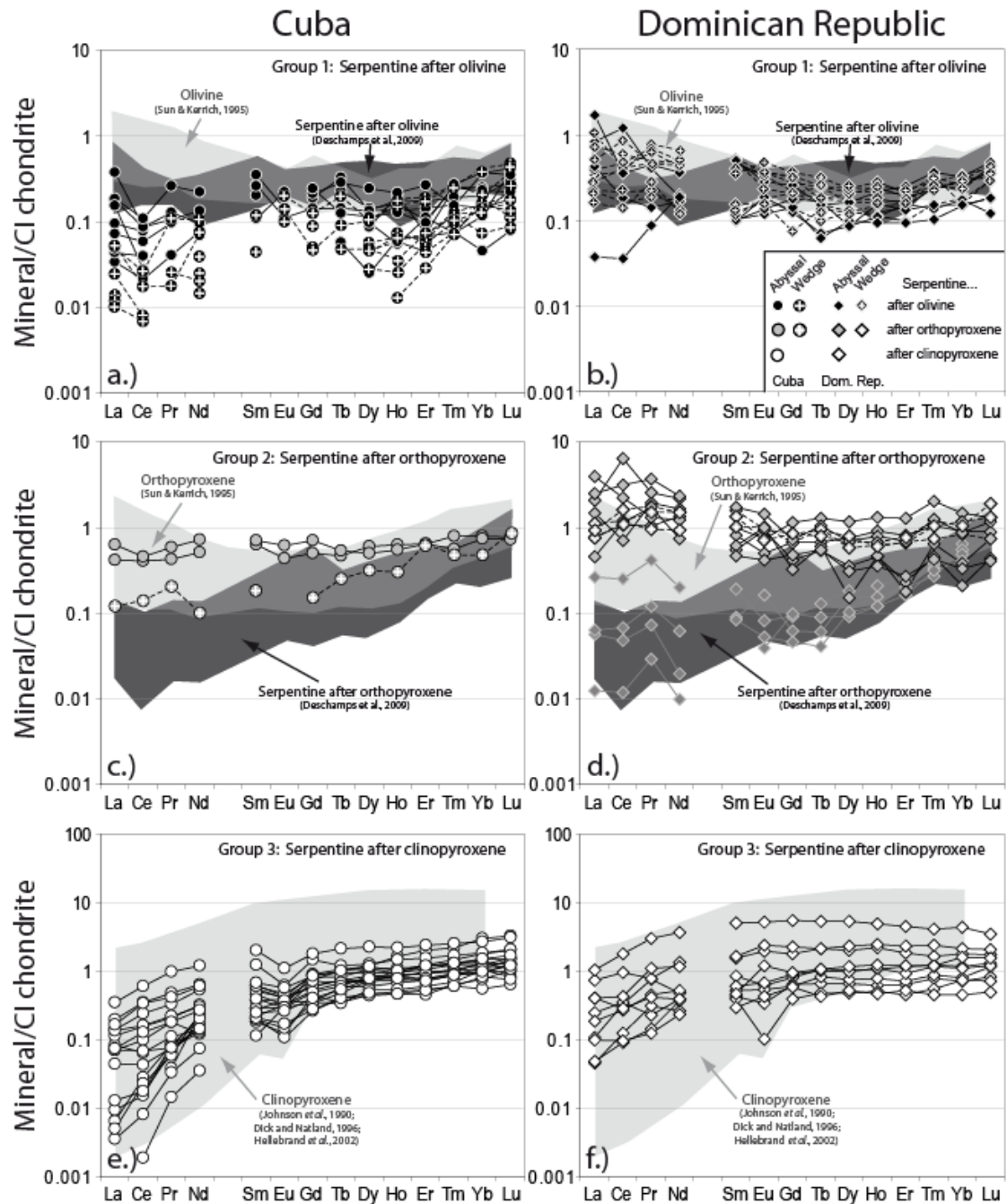
**Figure 2:**  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (a) and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (b) vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  diagrams for Cuban serpentinites (no age correction due to the open system). Black circle is for sample representing hydrated mantle wedge (CU 63), grey circles are for abyssal serpentinites which were subducted and exhumed (CU 24, 55, 65), and white circles represent hydrated cumulative rocks (CU 62, 69). Isotopic field for Atlantic MORB along the mid-Atlantic ridge between  $30^\circ\text{N}$  and  $30^\circ\text{S}$  (little grey circles; compiled from PETDB, <http://www.petdb.org/science.jsp>) and Northern Hemisphere Reference Line (Hart, 1984) are reported for comparison. Average composition of global subducting sediments (GLOSS; Plank and Langmuir, 1998) is shown with a white star. Assumed isotopic composition of a local depleted mantle (black star) is from Marchesi et al. (2007). Isotopic compositions of cretaceous arc rocks coming from the Mabujina Complex in Central Cuba (grey squares; Blein et al., 2003) and cretaceous igneous rocks from the Eastern part of Cuba (grey diamonds; Marchesi et al., 2007) are shown for comparison. In figure c ( $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ) and d ( $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ), mixing lines between depleted mantle and GLOSS is represented. Moreover, mixing line between the same depleted mantle and average composition (white hexagon) of plutonic rocks from the Northern Appalachian Mountains (North America; dotted area; Ayuso and Bevier, 1991) is also added. Isotopic fields for subducted sediments are from Plank and Langmuir (1998) and fields for SW Amazon craton are from Tohver et al. (2004). Compositions of the end-members used for the calculations are the following: (a) Assumed depleted mantle:  $\text{Pb}=0.0489$  ppm,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.43$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=37.7$  (Marchesi et al., 2007); (b) GLOSS:  $\text{Pb}=19.9$  ppm,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.913$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.673$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=38.899$  (Plank and Langmuir, 1998); (c) Average of North America plutonic rocks:  $\text{Pb}=1$  ppm,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.428$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.642$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=38.255$ .

Serpentine minerals from group 1 are the most depleted in trace elements (e.g.,  $\text{Yb} < 0.068$  ppm (Fig. 3a),  $\text{Sc}$  (2.7-12.3 ppm; Fig. 3b),  $\text{Y}$  (0.1-0.3 ppm; Fig. 3c),  $\text{Ti}$  (5.2-114.8 ppm; Fig. 3d)). They are characterized by relatively flat C1-chondrite normalized REE patterns (Fig. 4a, b) although in detail we observe differences in REE fractionation between

serpentine phases deriving from dominican or cuban samples: group 1 serpentine from Cuba are LREE depleted with a strong variability in LREE/HREE ratio ( $0.08 < \text{La/Yb(N)} < 2.77$ ; Figs. 3a, 4a) while group 1 dominican serpentine are systematically LREE enriched compared to MREE and HREE ( $0.31 < \text{La/Yb(N)} < 8.15$ ; Figs. 3a, 4b). We do not observe significant differences in REE compositions between serpentines deriving from peridotites from the mantle wedge or from the oceanic lithosphere, except for slight but systematic higher LREE contents in the late. Abyssal serpentines from cuban group 1 are enriched in Ba, Th, Pb but depleted in Sr, whereas Dominican serpentines do not present these characteristics. Patterns from group 1 serpentine are similar to those of olivine separates in ultramafic nodules in southeastern British Columbia (Sun and Kerrich, 1995) and serpentinized olivine from Tso Moriri serpentinites (Deschamps et al., 2009).



**Figure 3:** Plots of La/Yb ratios and various immobile trace elements (Sc, Y, and Ti) against Yb for serpentine phases. As shown by Deschamps et al. (2009), compatible elements and HREE are useful to distinguish primary minerals occurring before serpentinization events. Three groups are recognized: group 1 (black points and field) represents serpentinized olivine, group 2 (dark grey points and field) for serpentinized orthopyroxene and group 3 (white points and light grey field) for serpentine deriving from clinopyroxene (see text for explanations). Circles are cuban samples and diamonds are dominican samples. Samples coming from mantle wedge are shown with a white cross inside the symbol.



**Figure 4:** a.) and b.) Chondrite-normalized REE patterns for serpentine minerals after olivine (black dot - group 1) analyzed by LA-HR-ICP-MS. Plot with circle represent cuban serpentinites and diamond are for dominican serpentinites; distinction between samples coming from mantle wedge (white cross inside used symbols) and abyssal serpentinites is also made. Light grey field represent olivine separates of ultramafic nodules from southeastern British Columbia, Canada (Sun and Kerrich, 1995), and dark grey field represent serpentized olivine from hydrated mantle wedge serpentinites in Tso Moriri, Himalaya (Deschamps et al., 2009).

c.) and d.) Chondrite-normalized REE patterns for serpentine minerals after orthopyroxene (grey dot - group 2). Light grey (orthopyroxene) and dark grey (serpentized orthopyroxene) fields are from Sun and Kerrich (1995) and Deschamps et al. (2009) respectively. Note two groups of orthopyroxene (LREE-enriched with black lines and LREE-depleted with grey lines) in dominican serpentinites (figure d.).

e.) and f.) Chondrite-normalized REE patterns for serpentine minerals after clinopyroxene (white dot - group 3). Light grey field represent compiled values for clinopyroxene patterns from abyssal peridotites (Johnson et al., 1990; Dick and Natland, 1996; Hellebrand et al., 2002).

Chondrite normalizing values for all diagrams were taken from McDonough and Sun (1995).

Serpentine minerals from group 2 (Figs. 3a and 4c, d) are characterized by slightly HREE enrichment compare to group 1 patterns, associated to high Sc (5.8-49.3 ppm) and Ti (38.1-468.6 ppm) and moderate Y (0.2-1.5 ppm; Fig. 3). However, in dominican samples, we observe two kinds of pattern: one with LREE enrichment and close to the field defined by Sun and Kerrich (1995), and the second one depleted in LREE and plotting in the field defined by serpentine after orthopyroxene in serpentinites from Tso Morari (Deschamps et al., 2009). Heterogeneity in term of REE of primary orthopyroxene was preserved during serpentinization.

Group 3 presents strongly LREE depleted patterns (Fig. 4 e, f) with higher compatible element concentration (Sc, Y, Ti, Co, and V; Fig. 3). Such enriched patterns were not observed in serpentinites coming from previous study in Tso Morari serpentinites; however this group present characteristics close to a clinopyroxene composition (Johnson et al., 1990; Dick and Natland, 1996; Hellebrand et al., 2002), confirming the low mobility of REE and compatible element during serpentinization of primary phases (Deschamps et al., 2009; Andreani et al., 2009). Group 3 patterns from Cuba present negative Eu anomaly ( $0.40 < \text{Eu}_N/\text{Eu}^*_N < 0.85$ ), whereas it is not really marked on dominican serpentine deriving from pyroxene (average of  $\text{Eu}_N/\text{Eu}^*_N = 0.95$ ; Fig. 4 e, f).

On PM-normalized spidergrams (Fig. 5), nearly all patterns present enrichment more or less important in U, Pb and Cs. Serpentine from group 2 from both places present two kinds of spectra as already observed with REE patterns: LREE-depleted patterns are also less enriched in all elements but remains U-Pb shaped.

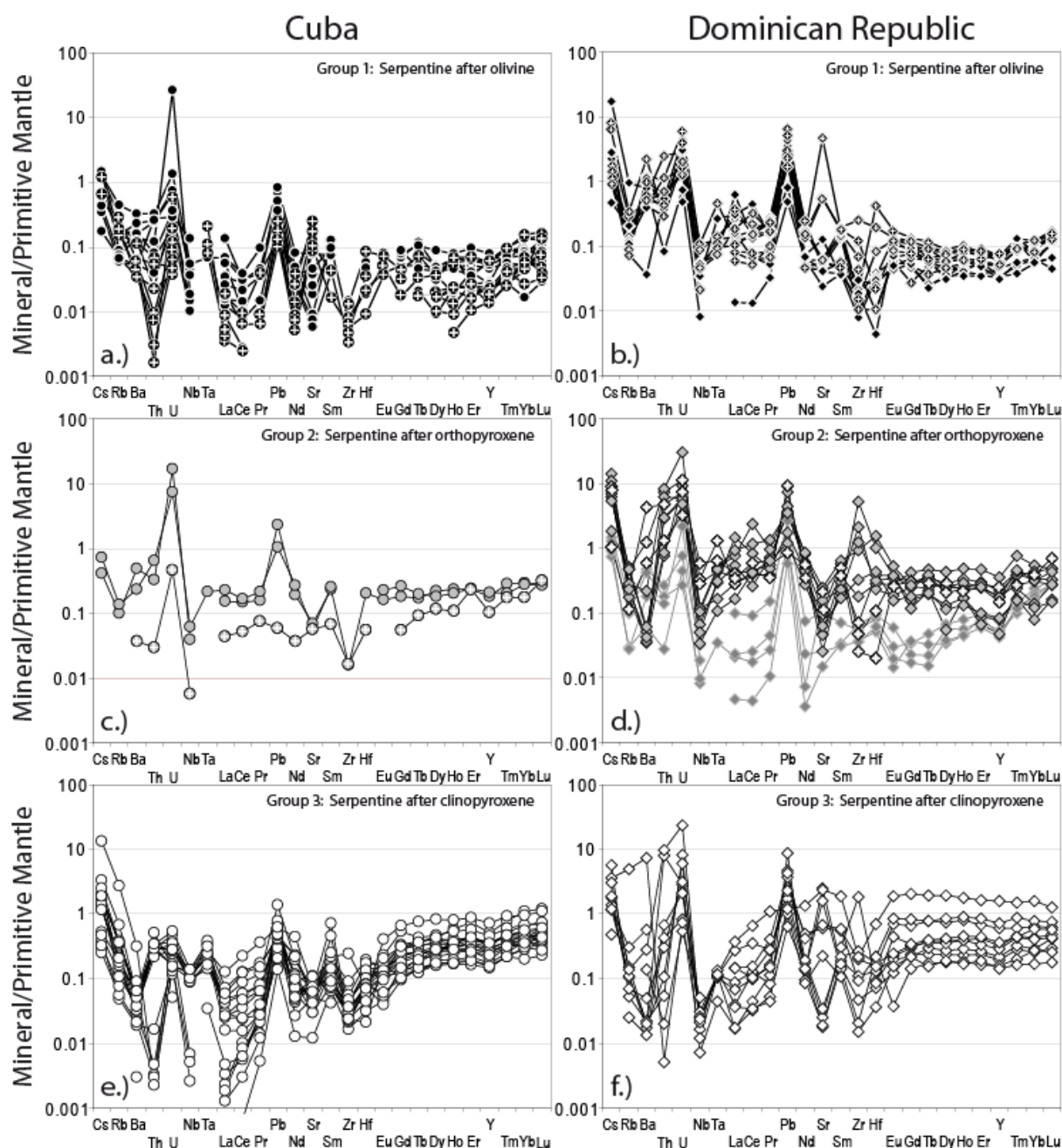
Some fluid-mobile elements, such as B (2-120 ppm), As (0.1-2.4 ppm), and Sb (0.01-0.6 ppm) are moderately to intensely enriched compared to primitive mantle values (2 up to 400 times PM values; McDonough and Sun, 1995) in all groups and for both locations. We note the particular case of Li (0.1-4.6 ppm) which is in average depleted compare to PM values.

### 4.4.2. Amphiboles - Pyroxenes

Amphiboles were analysed in the two cumulative rocks: CU 62 which is mainly composed by tremolite and RD 62 dominated by magnesio-hornblende. Trace element are discriminating between both groups: tremolites are LREE depleted ( $0.065 < \text{La}/\text{Yb}(N) < 0.134$ ) whereas Mg-hornblendes are HREE depleted ( $1.4 < \text{La}/\text{Yb}(N) < 4.8$ ; Fig. 6 a, b) which are in agreement with their respective - clinopyroxene and orthopyroxene - primary minerals. Tremolite are characterized by a strong Eu ( $0.38 < \text{Eu}/\text{Eu}^*(N) < 0.56$ ), Ba, Nb and Zr depletion, a light enrichment in MREE, Pb, Th, Cs and strong enrichment in U. Considering the whole rock geochemistry of sample CU 62 (Fig.1a), it appears that its trace element composition is mainly leaded by tremolite. Mg-hornblendes from RD 62 are HFSE depleted and present little

(.../...)





**Figure 5:** Primitive mantle normalized spidergrams for a.) and b.) serpentine minerals after olivine (black dots - group 1), c.) and d.) serpentine minerals after orthopyroxene (grey dots - group 2), and e.) f.) serpentine minerals after clinopyroxene (white dots - group3). Mantle wedge samples are marked with a white cross inside the symbol.

In figure d.), two groups of orthopyroxene are distinguished in dominican serpentinites: LREE-enriched with black lines and LREE-depleted with grey lines.

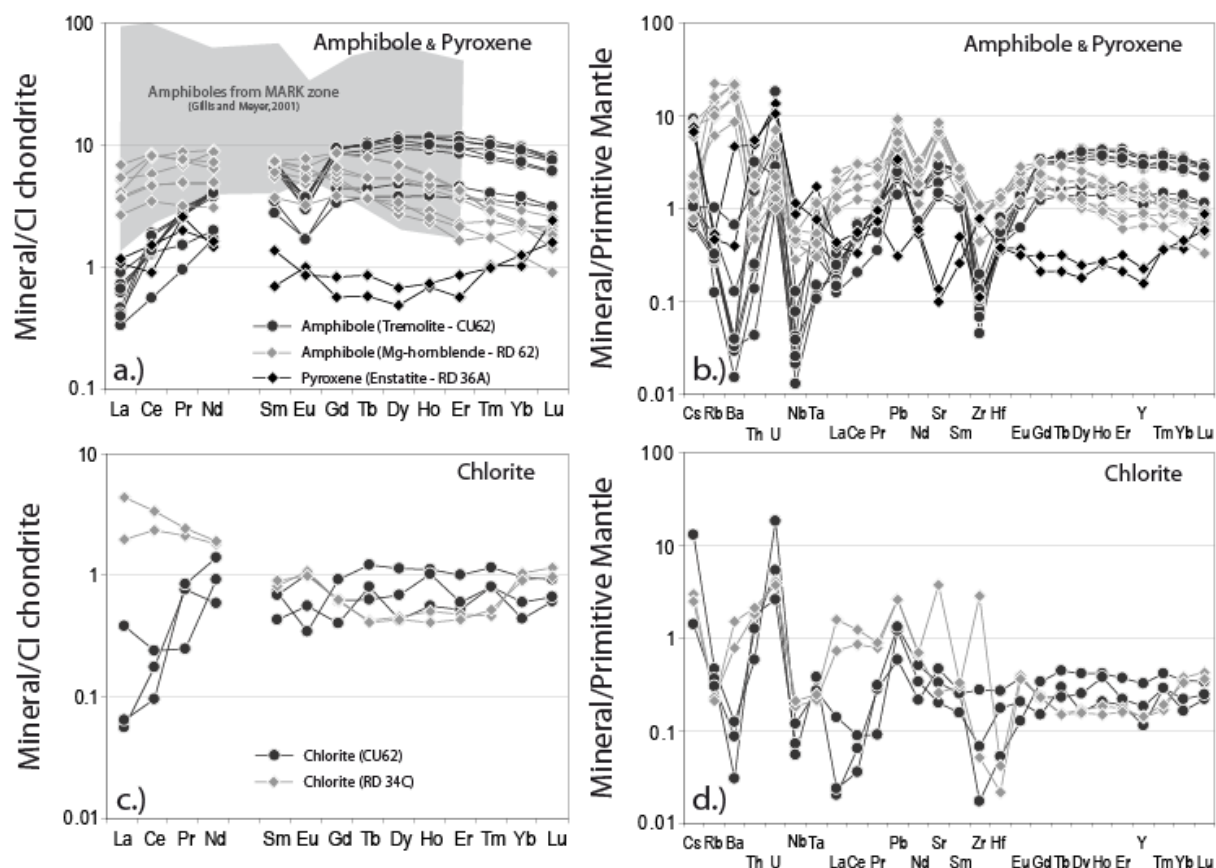
Normalizing values for all diagrams were taken from [McDonough and Sun \(1995\)](#).

enrichment in Rb, Ba, U, Pb and Sr. Their composition plot in the depleted part of the field defined on the REE diagrams by amphiboles from MARK zone ([Gillis and Meyer, 2001](#)) and present similarity to amphibole from talc-tremolite schist sampled in Atlantis massif (Expedition IODP 304). Concerning FME, both amphiboles present high enrichment in As (0.05-1.4 ppm) and Sb (0.01-0.84 ppm) close to those observed in serpentine phases. Li is



enriched in amphibole (0.32-2.74 ppm) compared to serpentine phase whereas B (3.93-9.33 ppm) is less enriched, although higher compared to primitive mantle value (Fig. 7).

Two analysis of orthopyroxene with enstatite composition are also reported (Fig. 6 a, b). They present REE composition with U-shape but remain relatively close to the primitive values, with little enrichment in Ba, Th and U. Note the convergent characteristics between these orthopyroxenes and serpentine minerals from group 2, i.e. deriving from primary orthopyroxene (Fig. 3c, d and 4c, d).

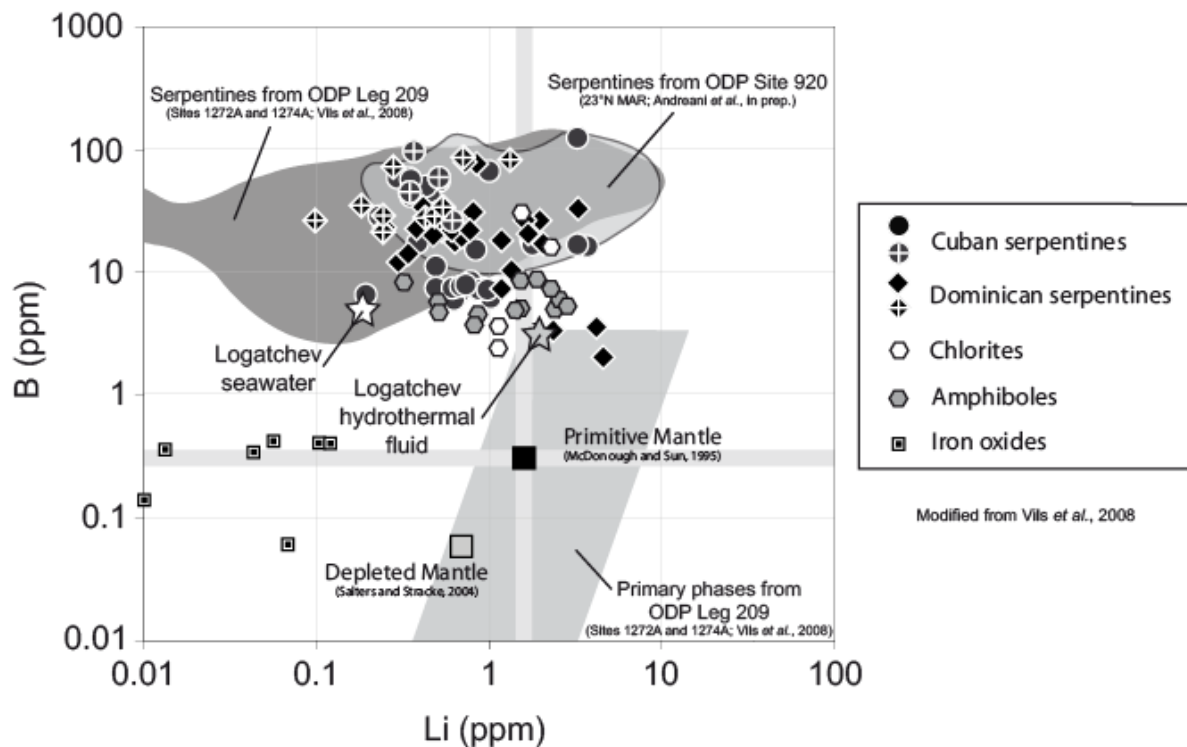


**Figure 6:** a.) Chondrite-normalized REE patterns and b.) primitive mantle normalized spidergrams for primary pyroxene (diamond) and amphibole (circle) coming from cumulate. Grey field represent REE compositions of oceanic amphiboles in gabbros from MARK Zone (Gillis and Meyer, 2001). c.) Chondrite-normalized REE patterns and d.) primitive mantle normalized spidergrams for chlorite. See text for explanations. Normalizing values for all diagrams were taken from McDonough and Sun (1995).

## 4.4.3. Chlorites

Chlorites (clinochlore) were also analyzed in two samples (cumulate CU 62 and serpentine RD 34C). REE patterns are relatively homogeneous in term of MREE and HREE (from SM to Lu), but differs strongly for LREE:  $0.08 < La/Sm(N) < 0.9$  for sample CU 62 and  $2.4 < La/Sm(N) < 4.8$  for sample RD 34C. Both extended patterns are dominated by Cs, Th, U, and Pb positive anomalies. Interestingly, chlorite is also enriched in As (0.07-0.73 ppm), Sb

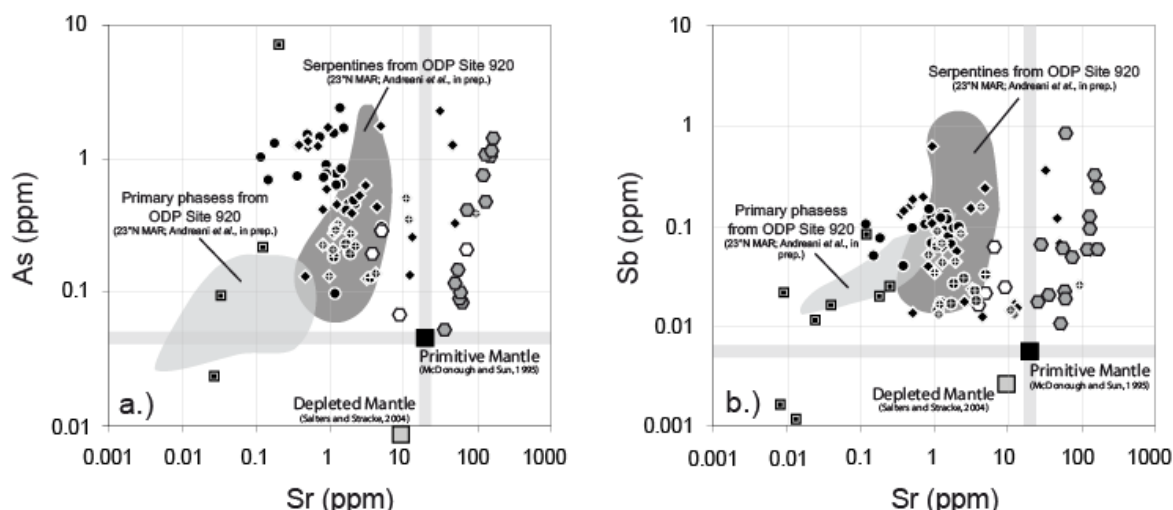
(0.02-0.06 ppm), B (2.5-31.26 ppm) and Li (0.75-2.27 ppm) compared to primitive mantle values (McDonough and Sun, 1995; Figs 7 and 8a, b).



**Figure 7:** Plots of B versus Li compositions (ppm) for serpentine (black circle and diamond), chlorites (white hexagon), amphibole (grey hexagon) and iron oxides (black and white square) from cuban and dominican serpentinites. Fields represent composition of serpentine from ODP Leg 209 (dark grey; Vils et al., 2008) and from ODP Site 920 (light grey; Andreani et al., 2009). Light grey box represent composition of primary phases from abyssal peridotites coming from ODP Leg 209 (Vils et al., 2008). Compositions of primitive mantle (Black square; McDonough and Sun, 1995) and depleted mantle (grey square; Salters and Stracke, 2004) are also shown for comparison. Logatchev seawater (white star) and hydrothermal fluid (grey star) compositions are from Schmidt et al. (2007).

## 4.4.4. Iron oxides

Iron oxides are characterized by very low concentrations of REE, but show a relative enrichments in U and Pb (from 0.1 PM to PM values), as already observed in Tso Moriri serpentinites (Deschamps et al., 2009). Concentrations in FME for iron oxides are lower than observed values for serpentine phases. The concentrations of B (0.007-0.43 ppm), Li (up to 1.12 ppm), U, Pb, Cs, and Ba are lower than the PM values, while As (up to 0.22 ppm) and Sb (up to 0.084 ppm) are comprised between 0.1 to 10 times PM; note that one analysis (# 89) show concentration in As of 7.69 ppm which might be due to a mixed analysis between an iron oxides and an arsenide grain as observed by Hattori et al. (2005).



**Figure 8:** a.) Plots of As and b.) Sb versus Sr compositions (ppm) for serpentine (black circle and diamond), chlorites (white hexagon), amphibole (grey hexagon) and iron oxides (black and white square) from cuban and dominican serpentinites. Compositions of serpentine (dark grey field) and primary phases (light gray field) from ODP Site 920 are also reported (Andreani et al., 2009.). White star inside symbols are for serpentine coming from mantle wedge samples. Compositions of primitive mantle (black square) after McDonough and Sun (1995) and depleted mantle (grey square) after Salters and Stracke (2004).

## 5. DISCUSSION

### 5.1. Protoliths and primary minerals

The occurrence of serpentinites preserving different geochemical signature indicates, to some extent, a lack of mobility for most major (e.g. O'Hanley, 1996) and trace elements (Chalot-Prat et al., 2003; Deschamps et al., 2009) during serpentinization, or at least, at most stages of the hydration processes (Niu, 2004; Paulick et al., 2006). The combination of major elements concentrations of serpentinites (especially  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  and  $\text{SiO}_2$ ), trace elements concentrations (notably Rare Earth Elements), and compositions of chromian spinel grains are key parameters to determine the nature of the protoliths after which serpentinites were formed (Hattori and Guillot, 2007; Saumur et al., 2010; Deschamps et al., 2009; this study).

In the Cuban and Dominican Republic serpentinites, we observe that the more fertile serpentinites, characterized by  $\text{Al/Si} > 0.03$  and low to moderate Cr# in chromite (CU 54, 56, 65; RD 8E, 94, 06 52A, 57; Table 1), have REE compositions overlapping that of abyssal peridotites as defined by Niu (2004) with  $\text{HREE}_{(\text{N})}$  values close to C1-chondrite values (Figs. 1a, b). All these samples are interpreted as hydrated abyssal peridotites subducted and exhumed as indicated by their association in the field with blueschist to eclogitic blocks (Hattori and Guillot, 2007; Saumur et al., 2010). The presence of hydrated cumulate (CU 62 and RD 62) in association with the serpentinites supports their oceanic origins.

In contrast, serpentinites CU 63, RD 34C and RD 36A are characterized by significantly more refractory compositions with low bulk rock  $\text{Al/Si}$  ratio lower than 0.03

(Table 1), high Cr# (>0.50), and depleted in moderately incompatible elements (Y, Zr and HREE), and U-shaped REE patterns, similar to that of the mantle wedge serpentinites of Tso Moriri (Guillot et al., 2001; Hattori and Guillot, 2007; Deschamps et al., 2009; Figs. 1a, b). These samples are coming from the deformation zone between the Zaza zone and the Cretaceous volcanic arc for Cuban sample (CU 63; Auzende et al., 2002; Hattori and Guillot, 2007) and from the strike-slip Septentrional Fault Zone (SFZ) in southern part of Rio San Juan complex (RD 34C and RD 36A; Saumur et al., 2010). They are interpreted as sampling the hydrated mantle wedge exhumed by protrusion along strike-slip fault zones due to oblique transpressive collision.

Concerning the mineralogy of these serpentinites, we observed three types of REE patterns correlated with different compositions of compatible minor and trace elements (e.g. Sc, Ti; Figs. 3, 4). Following Deschamps et al. (2009), these three groups are considered as representative of the primary mineralogy of the serpentinites: serpentine after olivine for group 1, orthopyroxene for group 2 and clinopyroxene for group 3. We note that samples having the most refractory bulk compositions, and interpreted as hydrated mantle wedge, are dominated by group 1 and 2 serpentines which suggests by an initial mineralogy made of olivine and orthopyroxene; we never observe evidence of primary clinopyroxenes in these samples. This observation is in agreement with the conclusions of Dick and Bullen (1984), Arai (1994) and Arai and Ishimaru (2008) about the common depletion of peridotites from mantle wedge due to partial melting. In contrast “abyssal” samples present more rarely trace of primary olivines, but are systematically characterized by serpentinized pyroxenes.

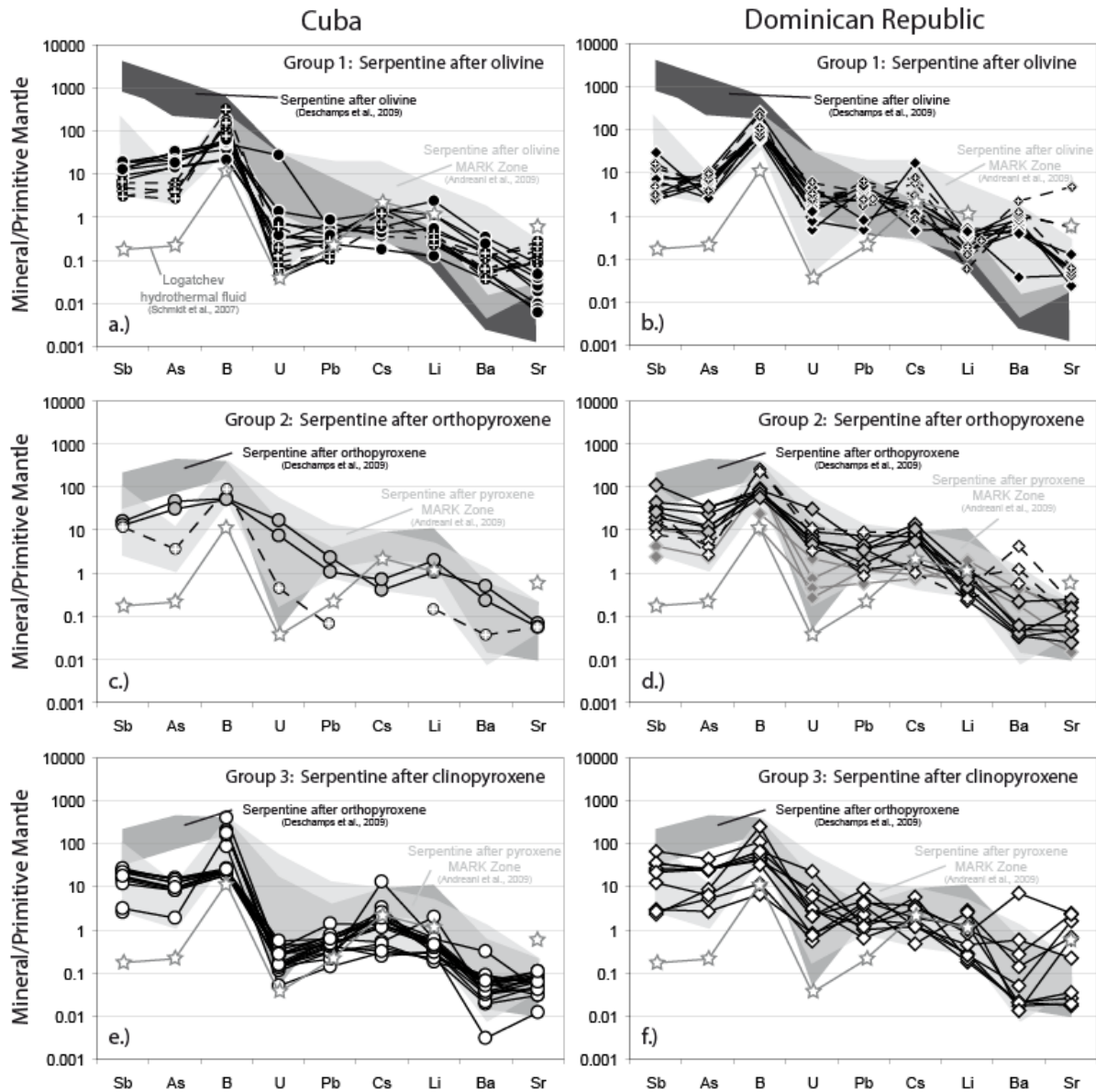
## 5.2. Preservation of the abyssal signature for subducted/exhumed serpentinites

### 5.2.1. Hydrothermal origin for serpentinization process

Composition in FME (As, Sb, B, Li, U, Pb, Cs, Ba, Sr; Fig. 9) of abyssal serpentine phases are relatively homogeneous, whatever the nature of primary minerals. Unfortunately, it was not possible during this study to analyze the associated primary phase (except of a few pyroxenes, analyses # 98, 99 & 100, see appendix 2), due to the strong hydrothermal alteration experienced by our samples.

The composition in FME of serpentine minerals plot in the field defined by serpentine minerals coming from ODP Sites 920 (23°N MAR, Andreani et al., 2009; Figs. 7, 8), 1272A, and 1274A (Vils et al., 2008; Fig. 7). Moreover, as illustrated on Fig. 9, PM (McDonough and Sun, 1995) normalized FME patterns serpentine minerals show the same trends as Logatchev hydrothermal fluids (Schmidt et al., 2007). We suggest that FME variability and enrichments result from chemical exchange associated with hydrothermal circulations at the ridge, in particular for Sb, As, B, U and Pb. All these elements are 10 to 100 times enriched in serpentine phases compared to hydrothermal fluid composition (Schmidt et al., 2007). This

feature can be explained by high fluid-rock ratios ( $\sim 20$  up to  $10^6$ ) during serpentinization as proposed by [Delacour et al. \(2008\)](#) on the basis of Sr- and Nd-isotopes. Note that the published values of Sr-isotopes ( $0.70365 < {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}_{(120\text{Ma})} < 0.70776$ ) in Cuban samples are in agreement with fluid rock ratios comprised between 1 and 100 according to the model of [Delacour et al. \(2008\)](#).



**Figure 9:** Normalized concentrations to primitive mantle ([McDonough and Sun, 1995](#)) of fluid-mobile elements in serpentine deriving from a.) and b.) primary olivine (black dots - group 1), c.) and d.) primary orthopyroxene (grey dots - group 2), and e.) f.) primary clinopyroxene (white dots - group3). Diagram modified from [Hattori and Guillot \(2003, 2007\)](#). Dark field (a and b) represent serpentinized olivine and dark gray field (c, d, e, and f) for serpentinized orthopyroxene from Tso Morari serpentinites ([Deschamps et al., in press](#)). Light gray field represent serpentine after olivine (a and b) or pyroxene (c, d, e, and f) from ODP Site 920 ([Andreani et al., 2009](#)). Composition of Logatchev hydrothermal fluids ([Schmidt et al., 2007](#)) are also reported for comparison.



We observe no correlation between the water content of analysed serpentine phases and their compositions in FME. We posit that, in spite of their complete hydration and the impossibility to incorporate more water due to stoichiometry law, serpentines are still infiltrated by fluids in chemical disequilibrium and the serpentine minerals continue to reequilibrate chemical with these fluids and incorporate FME. This hypothesis is in agreement with the relative homogeneity of FME compositions in serpentines phases from the different studied locations. In particular, we do not observe any significant difference between abyssal and mantle serpentinites. Furthermore, we note that FME enrichments appear to be occurring up to an upper threshold, probably due to the stoichiometry of serpentine minerals. This point is particular valid for boron compositions; we note a maximum uptake of B close to 100 ppm, which is in agreement with the observation of [Bonatti et al. \(1984\)](#) and [Vils et al. \(2008\)](#) in oceanic serpentines (up to 110 and 139 ppm of B, respectively), and [Deschamps et al. \(2009\)](#) in forearc serpentines (up to 140 ppm). Thus, due to this maximum boron storage capacity, boron is ~10 times enriched in serpentine compared to hydrothermal fluids, whereas As and Sb suggest a more important enrichment (~100 times).

Another evidence for a hydrothermal origin of the hydration fluids is the high content of Pb, associated to a low Ce/Pb ratio (average of 1.3) in serpentines compared to mantle compositions (Pb = 0.175 ppm and Ce/Pb = 9.15; [Hofmann et al., 1986](#)). These features are observed in serpentine minerals, but also in amphiboles and chlorites. According to [Li and Lee \(2006\)](#), neither partial melting nor metasomatic processes can explain low Ce/Pb ratios due to the moderate incompatibility of Ce and Pb. On the other hand, [You et al. \(1996\)](#) demonstrated that the aqueous solubility of Pb become greater than that of Ce during aqueous fluid-related processes.

### **5.2.2. Particular behavior of elements with large ionic radius**

We noted above that fluid-mobile elements such as Sb, As and B are extremely enriched in serpentinites and associated serpentine phases compared to PM values ([Fig. 9](#)). Despite their concentrations sometimes lower than PM values, U, Pb, and to a lesser extent Cs are enriched in serpentine minerals, especially in those deriving from primary pyroxene, compared to hydrothermal fluids (10-100 times). In contrast, lithium presents, with a few exceptions (up to 2 times PM values), values systematically lower than PM compositions for all groups of serpentine minerals ([Fig. 7](#)). The same behavior was observed by [Vils et al. \(2008\)](#) and [Andreani et al. \(2008\)](#). [Vils et al. \(2008\)](#) noted that primary minerals (olivine and pyroxene) present higher concentrations in Li than serpentine minerals and concluded that serpentinization induced a stronger loss in Li, than in B or other FME. This hypothesis is in agreement with the observation made on some hydrothermal fields where measured fluids are selectively enriched in Li (1.75 ppm) but depleted in B (3.62 ppm) compared to seawater

(0.18 and 4.86 ppm respectively; [Schmidt et al., 2007](#)). Same observations and conclusions can be made for Sr and Rb although both are extremely enriched in seawater.

On the basis of these observations, we suggest that the incorporation of some of the fluid-mobile elements into serpentine phases is precluded or, at least, slowed down because of their large ionic radii, too large for substitution mechanisms. On the basis of previous works on major elements, it is accepted that Ca is lost during serpentinization ([Miyashiro et al., 1969](#); [Coleman and Keith, 1971](#); [Komor et al., 1985](#); [O'Hanley, 1996](#)), favouring the formation of secondary carbonates. Sr and Rb have the same behavior as Ca and therefore they will be preferentially concentrated in hydrating fluids. Lithium, which is characterized by a large ionic radius (0.76 Å) will be incorporated partly in octahedrally site, but also in chrysotile core due to its large ionic radii ([Wunder et al., in press](#)). Thus, voluminous fluid-mobile elements, such as Sr, Rb, Li, Ba and Cs, will be removed from the protolith and relatively enriched in percolating aqueous fluids during serpentinisation. In parallel, FME with small ionic radii, such as As, Sb, B, and Pb can be easily incorporated into crystal network with Al-substitution.

### 5.2.3. Others hydrated phases

Associated to the serpentinites sampled in Rio Cuevas (Rio San Juan Complex) and in the Zaza zone, we observed hydrated cumulate (RD 62 and CU 62). Their mineralogy consist mainly of amphiboles (edenite, tremolite, Mg-hornblende), chlorites, and talc.

Concerning amphibole, two differing REE patterns were observed which indicates, as discussed above, that they derived from different primary minerals (ortho- or clinopyroxene). Both groups present spidergrams dominated by Cs, U, Pb and Sr anomalies ([Fig. 6](#)) as usually observed in serpentine phases, favouring the hypothesis of their co-geneticity. We note a slight positive correlation between some FME (B, Li, As, Sr) and the water content of amphiboles. Such a correlation is also observed between chalcophile elements (As, Sb) and Sr ([Fig. 8](#)).

Presence of cumulative rocks within the forearc mantle wedge is not compatible with its refractory characteristics ([Arai and Ishimaru, 2008](#)). Amphiboles are a common minor phase in volcanic rocks deriving from water-rich magma (> 2%; [Anderson, 1980](#); [Sisson and Grove, 1993](#); [Sisson and Layne, 1993](#); [Sato et al., 1999](#)), whereas basalts from mid-ocean ridge are too low in H<sub>2</sub>O (0.1-0.6 wt.%; [Michael and Chase, 1987](#); [Sobolev and Chaussidon, 1996](#)) to form such minerals. To our knowledge there is no evidence yet of magmatic amphibole with high content in FME in slow-spreading ridge environments. Obviously, their origins are more consistent with a hydrothermal origin in oceanic context over a broad range of temperature (250 to 800°C; [Gillis and Thompson, 1993](#); [Manning et al., 1996](#); [Gillis and Meyer, 2001](#)).

### 5.2.4. No mobility of fluid-mobile elements during subduction-related metamorphism

By definition, fluid-mobile elements are known to be mobile in aqueous solutions for low to moderate temperature. Field evidences and the secondary mineralogy (chlorite, talc, tremolite) show that the studied abyssal serpentinites have experienced blueschist to amphibolite metamorphism. Previous works about mobility of FME during prograde metamorphism, associated with subduction, have demonstrated mobility of some elements, such as As, Sb, B, Cs, during low grade metamorphism (< 350°C; e.g. [Bebout et al., 1999, 2007](#)) for metasedimentary rocks. Comparing the concentration of these elements in subducted abyssal serpentines with abyssal serpentines sampled at the ridge ([Vils et al., 2008; Andreani et al., 2009](#)), we observe the same range of variation ([Figs. 7, 8, 10](#)). Considering that the FME enrichments observed in abyssal serpentines samples at the ridge are due to chemical exchanges during ridge hydrothermalism ([Fig. 9](#)), we interpret the similar compositions of ridge and subducted abyssal serpentinites as evidence that once incorporated into serpentine phase, FME are immobile until 650-700°C, corresponding to the “antigorite breakdown” ([Ulmer and Trommsdorff, 1995; Wunder and Schreyer, 1997](#)).

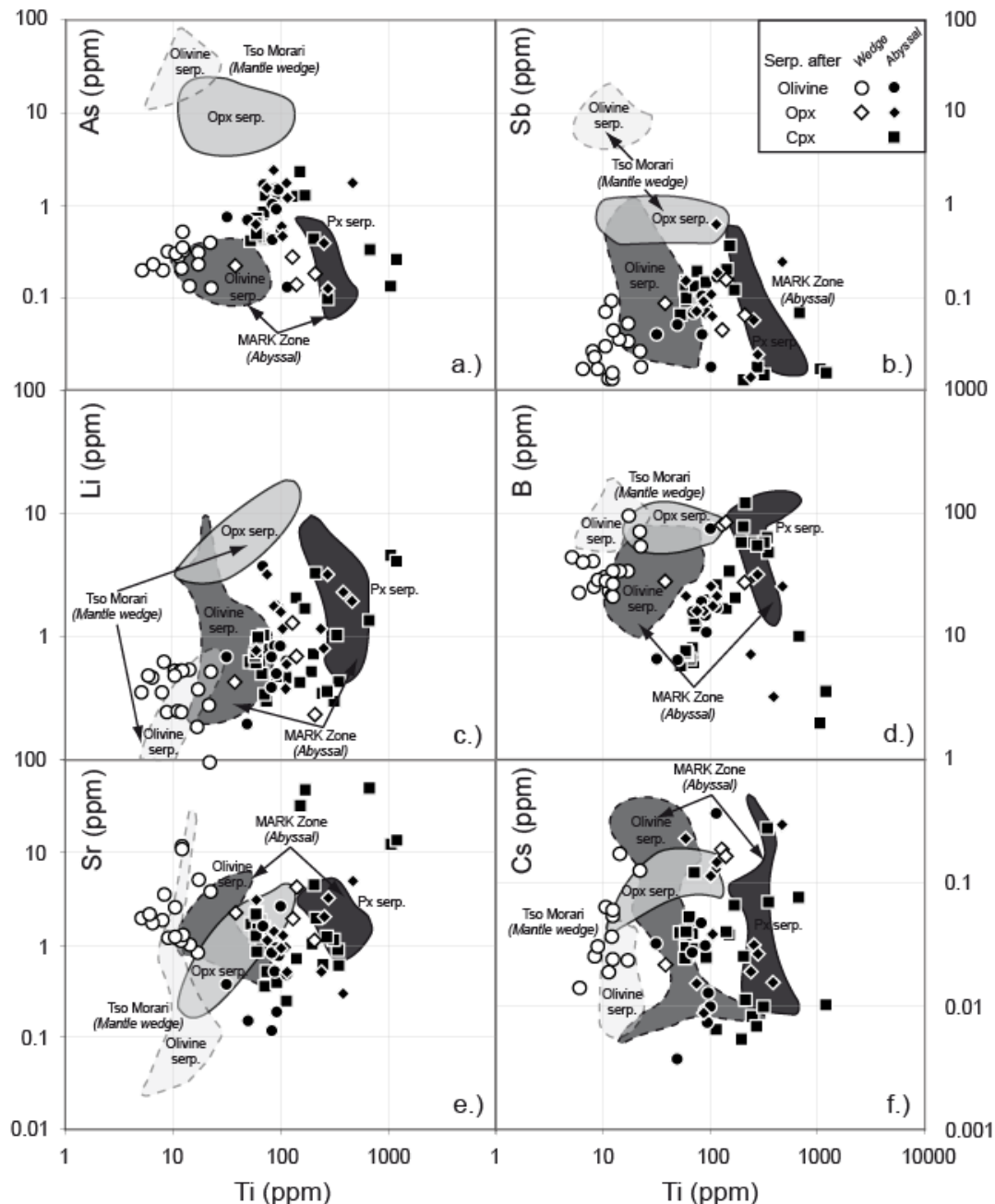
### 5.3. Identification of metasomatising fluids and geodynamic implications

#### 5.3.1. Contribution of sediments

Cuban serpentinites are characterized by radiogenic compositions, especially in  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , typical of island arc environments ([Table 3; Fig. 2a](#)). Although the studied serpentinites derive from different protoliths and geological settings (abyssal peridotites or cumulate from Atlantic oceanic crust and part of the hydrated mantle wedge), all samples plot on a linear trend ([Figs. 2a, b](#)) aligned along the GLOSS composition ([Plank and Langmuir, 1998](#)). No preferential enrichment or particular behavior, depending on the initial protolith of serpentinites, is observed. This suggests a redistribution and homogenization of the lead isotopic signature in serpentinites during subduction and/or exhumation. By comparison with arc volcanic rocks from Cuba ([Blein et al., 2003; Marchesi et al., 2007](#)), our samples plot on the same trend in  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  space, but are distinguished by their more radiogenic compositions within  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  diagram ([Figs. 2a](#)). Mixing between a depleted mantle source and a sedimentary pole (GLOSS), as proposed by [Marchesi et al. \(2007\)](#) for Cretaceous igneous arc in Eastern Cuba, cannot explain the observed trend for Cuban serpentinites ([Figs. 2c, d](#)). Obviously, we need a high  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  component to account the observed variations.

It is generally accepted that the Proto-Caribbean oceanic crust was formed in Middle Jurassic Early Cretaceous during the opening of a narrow oceanic basin between North and South America continents ([Ross and Scotese, 1988; Morris et al., 1990; Pindell and Barrett, 1990; Sawyer et al., 1991; Meschede and Frish, 1998; Mann, 1999](#)). The composition of the

sediments entering in the subduction zone was influenced by lithologies coming from both continents (Marchesi et al.; 2007). A mixing line between mantle composition and an average of plutonic rocks from the Northern Appalachians Mountains representative of North American craton (Ayuso and Bevier, 1991) does not explain the radiogenic composition of Cuban serpentinites. But in association with a sedimentary pole, a three-component model could explain partially the observed variability (Fig. 2c, d).



**Figure 10:** Plots of As (a.), Sb (b.), Li (c.), B (d.), Sr (e.), and Cs (f.) versus Ti (ppm) for serpentinite minerals. Ti is discriminating between serpentinite phases coming from mantle wedge serpentinites (low Ti, white symbols) and abyssal samples (black symbols), especially for serpentinized olivine. Compositions of serpentinites from Tso Morari (hydrated mantle wedge; Deschamps et al., in press) and from Mark Zone (Andreani et al., 2009) are also reported.

Alternatively, we suppose that Cuban serpentinites, and by extrapolation the fluids which percolated through it were mostly influenced by the Amazon craton. Indeed, Cuban serpentinites are perfectly aligned with the trend defined by rocks coming from the SW Amazon craton (Tohver et al., 2004). Another evidence for a sedimentary component in fluids which produced the serpentinization are the high contents in As and Sb in abyssal samples (0.41-2.37 and 0.02-0.15 respectively) compare to serpentine from mantle wedge (0.13-0.31 and 0.02-0.07 respectively). As and Sb are known to be greatly enriched in sediments and in lesser extent in hydrated oceanic basalts (Plank and Ludden, 1992; Leeman et al., 1994; Leeman, 1996; Jochum and Verma, 1996).

Our observations are consistent with those made by Marchesi et al. (2007) on cretaceous magmatic rocks from Cuban paleo-island arc. Moreover, we suspect that subducted abyssal serpentinites acquire a lead isotopic composition typical to island arc magmas during hydration before they entering (or during the first step) into subduction zone.

### 5.3.2. Where is acquired the sedimentary signature?

The sedimentary signature (high  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , aligned along a depleted mantle-GLOSS trend) of sample CU 63 representative of hydrated mantle wedge is consistent with the models of sediments dehydration into subduction zones. But, the observation of this signature in abyssal samples is a matter to debate. Choosing a simple model where sediments cover oceanic crust is incompatible with our observation; dehydration of subducted slabs give percolating aqueous fluids through the slab, the sedimentary cover and then hydrating the mantle wedge.

Nevertheless, two solutions can be considered to resolve this problem. The first possibility is to envisage a sedimentary depot close to the ridge, which is compatible with the paleogeographic reconstitution at that time of basin opening. Presence of sediments close to the ridge could modified the hydrothermal signature and then modify the isotopic composition of abyssal peridotites. The second possibility implies the formation of bending fault at the outer rise/trench (Savage, 1969; Kirby et al., 1996; Jiao et al., 2000; Peacock, 2001; Ranero et al., 2005) which play an important role for water percolation into the crust and upper mantle of subducting slabs (Ranero et al., 2005). We propose that abyssal serpentinites from Cuban samples acquired their geochemical characteristics (radiogenic lead composition, high content in As and Sb) during a second hydration event taking place during the early stages of subduction, and after a first serpentinisation event by hydrothermal fluids at slow spreading center. Water and FME, especially As and Sb (Bebout et al., 1999), are expelled from sediments and migrate upward and laterally (Bebout and Barton, 1989) in the subduction channel (Guillot et al., 2009 and references therein) which is leaded by mechanical and metasomatic mixing processes.



## 5.4 Transfer of the “abyssal signature” to the mantle wedge

### 5.4.1. Geochemical differences between mantle and abyssal serpentines: source and nature of hydrating fluid

Serpentine phases (lizardite and chrysotile essentially) in mantle wedge samples (CU 63, RD 34C, RD 36A) are enriched in B, Cs, Sr, and less enriched in As Sb, Li, compare to those observed in abyssal serpentinites. But FME do not allow discriminating between the source of contaminating fluids: seawater, hydrothermal fluids or aqueous fluids released from a subducting slabs, because all of them are enriched in these elements (Saunders et al., 1980; Gill, 1981; Pearce, 1983; Tatsumi, 1986; McCulloch and Gamble, 1991; Stolper and Newman, 1994; Brenan et al., 1995; Keppler, 1996; Kogiso et al., 1997; Stalder et al., 1998; Li and Lee, 2006; Schmidt et al., 2007).

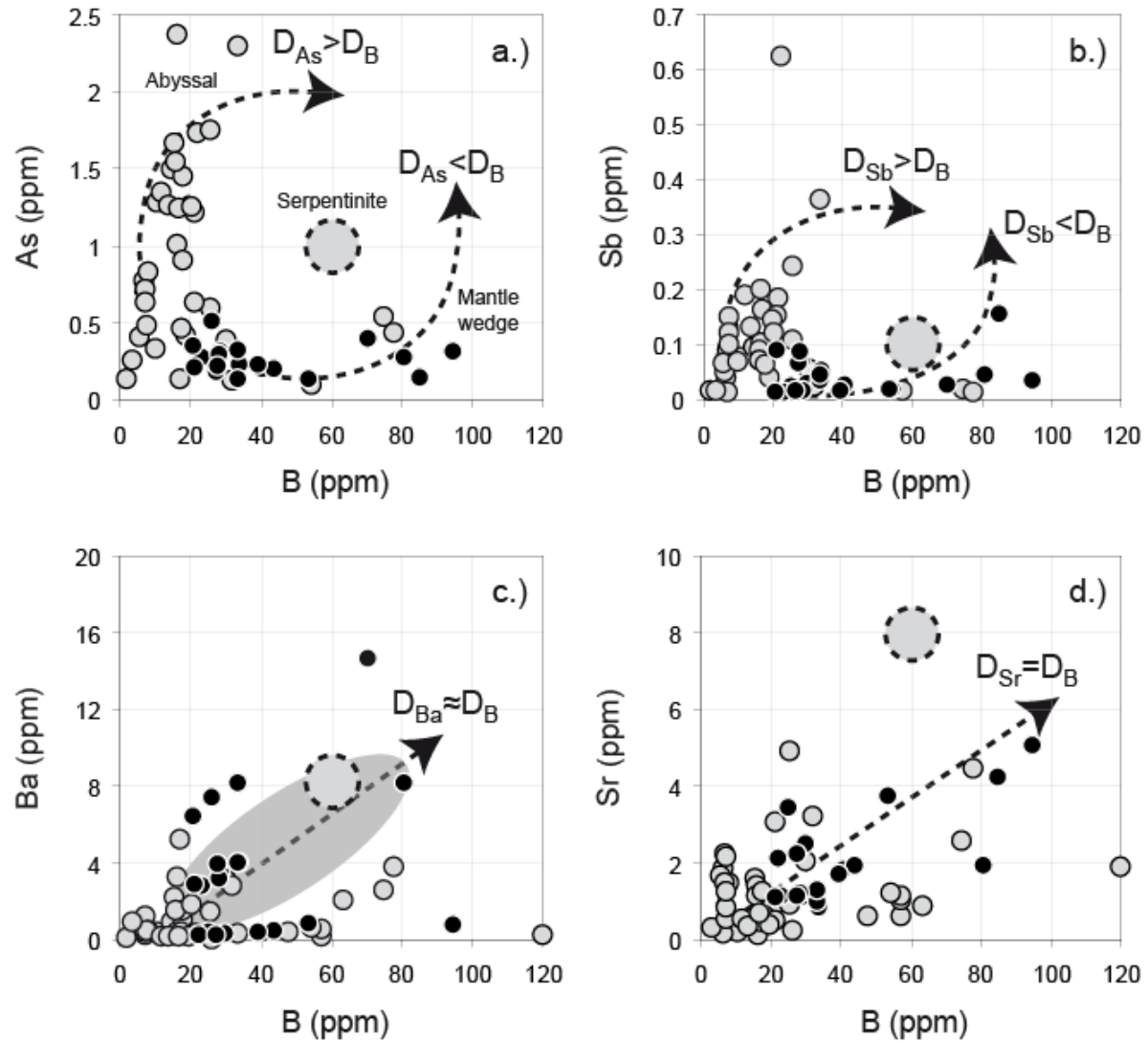
As described above, serpentine deriving from primary olivine in mantle wedge samples are less enriched in Ti compared to abyssal serpentine. They present Ti content close to those observed in serpentine after olivine from Tso Moriri serpentinites (Deschamps et al., 2009; Fig. 10). Same characteristics were already observed in secondary hydrous phases, such as phlogopite and pargasite, in mantle wedge xenoliths (Arai and Ishimaru, 2008). According to Keppler (1996), slab-derived fluid present usually low Ti-content whereas alkaline intra-plate magmas are relatively enriched in  $\text{TiO}_2$  (Pearce and Cann, 1973).

In parallel, few analysis of primary orthopyroxene (enstatite - RD 36A) and secondary chlorite (RD 34C) from mantle wedge serpentinites are characterized by U-shaped REE patterns with slight enrichment in LREE (Figs. 6a, c). Fluids released from the subducting slabs into the mantle wedge are hotter ( $T \approx 300^\circ\text{C}$ ) than the fluids at the origin of abyssal samples, and consequently slightly enriched in LREEs (Gammons et al., 1996) relative to HFSE's which remains insoluble (Keppler, 1996). Such fluids are responsible for LREE enrichment in chlorite and low Ti contents observed in serpentine phases.

### 5.4.2. Arsenic and Antimony : tracers of sedimentary influence

By plotting some FME (As, Sb, Ba and Sr) against B (Fig. 11), we observe different feature. A linear trend defined in the Ba vs. B and Sr vs. B spaces for both abyssal and mantle wedge serpentines suggest that these elements are equally enriched in hydrating fluids. We propose that  $^{fluid/rock}D_{Ba} = ^{fluid/rock}D_B \approx ^{fluid/rock}D_{Sr}$  according to model of Scambelluri et al. (2004a). But two different trends are observed in As vs. B and Sb vs. B diagrams. Fluids at the origin of abyssal serpentine are greatly enriched in As and Sb, with  $^{fluid/rock}D_{As} > ^{fluid/rock}D_B$  and  $^{fluid/rock}D_{Sb} > ^{fluid/rock}D_B$ , whereas fluids percolating mantle wedge are depleted in As and Sb (Fig. 11). As and Sb are known to be mobile at low temperature in aqueous fluids (Rose et al., 1979; Weissberg et al., 1979) and are strongly enriched in sediments. It was demonstrated that both elements are incorporated into serpentine in the first step of

subduction (Hattori and Guillot, 2003; Deschamps et al., 2009). Such features indicate that fluids at the origin of abyssal samples are strongly influenced by sedimentary input, as indicated by Pb isotopes, whereas fluids percolating mantle wedge are less influenced by sediments.



**Figure 11:** Plots of As (a.), Sb (b.), Ba (c.), and Sr (d.) versus B (ppm) for serpentinite minerals.

We propose that aqueous fluids which hydrated mantle wedge are from the subducting slabs, more precisely from hydrated lithologies such as hydrated oceanic crust and interstitial water. Influence of sediments is poor as indicated by As and Sb content and Pb isotopes (sample CU 63), as influence of serpentinite breakdown; this last one are destabilised at greater depths (c.f. paragraph 5.2.4.). These fluids were liberated from the slabs at a depth comprise between the dehydration of sediments in the first 20 kilometers and the beginning of the stability of antigorite into the mantle wedge (250-400°C; Berman et

*al.*, 1986). In parallel serpentinization of abyssal samples occurred at shallow depths, in the first step of subduction, as indicated by the more important influence of sedimentary components.

### 6. CONCLUSION

Both kinds of serpentinites, deriving from abyssal peridotite and from the hydration of mantle wedge, from the accretionary wedge of Greater Caribbean displays enrichment in fluid-mobile elements. Using bulk-rock and in situ geochemistry coupled with Pb isotopes systematics, we distinguish two types of serpentinisation in different settings.

Some serpentinites are characterized by a fertile mantle protolith and are associated in the field with hydrated cumulate mainly composed by amphibole and chlorite. In situ analyses of these serpentinites display three groups of serpentines in term of REE and compatible elements reflecting primary olivine, clinopyroxene or orthopyroxene. Serpentine minerals and hydrated phases in associated cumulate are characterized by strong enrichments in fluid-mobile elements (B, As, Sb, Li, Cs, U, Pb). Such enrichments are due to hydrothermal fluids previously contaminated by a sedimentary component as revealed by high As and Sb ratios and Pb isotopes ratios. Sedimentary input is mainly controlled by sediments coming from South America, specifically Amazon craton. We propose that this signature is acquired during serpentinization in the first step of subduction in favour of bend fault developed in outer-rise/trench zone. An important point is the similarity of FME enrichment with abyssal serpentinites coming from the Mid Atlantic Ridge. Serpentine phases can transfer FME in subduction zone, until the “antigorite breakdown” (650-700°C). No evidence of mobility of FME is observed despite prograde metamorphism.

In parallel, we observed serpentinites deriving from the hydration of overlying mantle wedge. They are characterized by a highly refractory mantle protolith and serpentine phases derived essentially from low-Ti olivine and orthopyroxene. Fluids which percolated the mantle wedge present characteristics of hydrothermal fluids but without strong enrichment in As and Sb as observed in abyssal samples. This last point is interpreted as the absence of a sedimentary input indicating that serpentinization of mantle wedge took place at middle depth, below 20-25 km and dehydration of sediments, but in the stability field of lizardite/chrysotile (below 250-400°C).

### ACKNOWLEDGMENTS

We thank Nicolas Geoffroy (LGIT Grenoble) for the interpretation of X-ray diffraction patterns, Jean-Luc Devidal (Magmas et Volcans Clermont-Ferrand) for microprobe analyses,

and Adeline Besnault (LGCA Grenoble) for Pb-isotope dilution and analyses. Simone Pourtales and Olivier Bruguier (Géosciences Montpellier) are acknowledged for their help during (LA-)HR-ICP-MS analyses. We are grateful to Michel Grégoire and Benoit-Michel Saumur for their constructive scientific discussions. The research project was supported by PROCOPE grant and CNRS INSU programs.

### REFERENCES

- Anderson Jr. A.T., 1980, Significance of hornblende in calc-alkaline andesites and basalts, *American Mineralogist*, **65**, 837-851.
- Andreani M., Godard M. and Mével C., 2009, LA-(HR-)ICPMS study of serpentinites from ODP Site 920 (23°N MAR): Insights on transfers and trace element distribution during serpentinization, *Geophysical Research Abstracts EGU 2009*, EGU2009-13248.
- Arai S. and Ishimaru S., 2008, Insights into petrological characteristics of the lithosphere of mantle wedge beneath arcs through peridotite xenoliths: a review, *Journal of Petrology*, **49**, n° 4, 665-695.
- Arai S., 1994, Characterization of spinel peridotites by olivine-spinel compositional relationships: Review and interpretation, *Chemical Geology*, **113**, 191-204.
- Auzende A.-L., Devouard B., Guillot S., Daniel I., Baronnet A. and Lardeaux J.-M., 2002, Serpentinites from Central Cuba: petrology and HRTEM study, *European Journal of Mineralogy*, **14**, 905-914.
- Ayuso R.A. and Bevier M.L., 1991, Regional differences in Pb isotopic compositions of feldspars in plutonic rocks of the Northern Appalachian Mountains, U.S.A., and Canada: A geochemical method of terrane correlation, *Tectonics*, **10**, n° 1, 191-212.
- Bebout G.E., Bebout A.E. and Graham C.M., 2007, Cycling of B, Li, and LILE (K, Cs, Rb, Ba, Sr) into subduction zones: SIMS evidence from micas in high-P/T metasedimentary rocks, *Chemical Geology*, **239**, 284-304.
- Bebout G.E., Ryan J.G., Leeman W.P. and Bebout A.E., 1999, Fractionation of trace elements by subduction-zone metamorphism – effect of convergent-margin thermal evolution, *Earth and Planetary Science Letters*, **171**, 63-81.
- Bebout G.E. and Barton M.D., 1989, Fluid flow and metasomatism in a subduction zone hydrothermal system: Catalina Schist terrane, California, *Geology*, **17**, 976-980.
- Berman R.G., Engi M., Greenwood H.J. and Brown, T.H., 1986, Derivation of internally-consistent thermodynamic data by the technique of mathematical programming: A review with application to the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, *Journal of Petrology*, **27**, 1331-1364.
- Blein O., Guillot S., Lapiere H., Mercier de Lépinay B., Lardeaux J.-M., Millan Trujillo G., Campos M. and Garcia A., 2003, Geochemistry of the Mabujina Complex, Central Cuba: Implications on the Cuban Cretaceous arc rocks, *Journal of Geology*, **111**, 89-101.
- Bodinier J.-L. and Godard M., 2003, Orogenic, ophiolitic, and abyssal peridotites, In: Carlson R.W. (Ed.), Treatise on Geochemistry, vol. 2: Mantle and Core, *Treatise on Geochemistry, Elsevier Science Ltd.*, 103-170.
- Bodinier J.-L., Vasseur G., Vernières J., Dupuy C. and Fabriès J., 1990, Mechanism of mantle metasomatism: Geochemical evidence from the Lherz orogenic peridotite, *Journal of Petrology*, **31**, 597-628.
- Bonatti E., Lawrence J.R., and Morandi N., 1984, Serpentinization of oceanic peridotites: temperature dependence of mineralogy and boron content, *Earth and Planetary Science Letters*, **70**, 88-94.
- Brenan J.M., Shaw H.F. and Ryerson F.J., 1995, Experimental evidence for the origin of lead enrichment in convergent-margin magmas, *Nature*, **378**, 54-56.
- Burke K., 1988, Tectonic evolution of the Caribbean, *Annual Review of Earth Planetary Sciences*, **16**, 201-230.
- Chalot-Prat F., Ganne J. and Lombard A., 2003, No significant element transfer from the oceanic plate to the mantle wedge during subduction and exhumation of the Tethys lithosphere (Western Alps), *Lithos*, **69**, 69-103.

- Coleman R.G. and Keith T.E., 1971, A chemical study of serpentinization - Burro Mountain, California, *Journal of Petrology*, **12** (2), 311-328.
- Delacour A., Früh-Green G.L., Frank M., Gutjahr M. and Kelley D.S., 2008, Sr- and Nd-isotope geochemistry of the Atlantis Massif (30°N, MAR): Implications for fluid fluxes and lithospheric heterogeneity, *Chemical Geology*, **254**, 19-35.
- Deschamps F., Guillot S., Godard M., Chauvel C., Andreani M. and Hattori K.H., 2009, *In situ* characterization of serpentinites from forearc mantle wedges: Timing of serpentinization and behaviour of fluid-mobile elements in subduction zones, *accepted at Chemical Geology*.
- Dick H.J.B. and Natland J.H., 1996, Late-stage melt evolution and transport in the shallow mantle beneath the East Pacific Rise. In: Mével C., Gillis K.M. and Meyers P.S. (Ed.). Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 147, 103-134.
- Dick H.J.B., 1989, Abyssal peridotites, very-slow spreading ridges and ocean ridge magmatism, In: Saunders A.D. and Norry M.J. (Eds.), Magmatism in the ocean basins, *Geological Society of London Special Publications*, **42**, 71-105.
- Dick H.J.B. and Bullen T., 1984, Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine type peridotites and spatially associated lavas, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **86**, 54-76.
- Draper G. and Nagle F., 1991, Geology, structure, and tectonic development of the Rio San Juan Complex, northern Dominican Republic, *Geological Society of America Special Paper*, **262**, 77-95.
- Gammons C.H., Wood S.A. and Williams A.E., 1996, The aqueous geochemistry of rare earth elements and yttrium: VI. Stability of neodymium chloride complexes from 25 to 300 degrees C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 4615-4630.
- Gill J.B., 1981, *Orogenic Andesites and Plate Tectonics*, Springer-Verlag, Berlin.
- Gillis K.M. and Meyer P.S., 2001, Metasomatism of oceanic gabbros by late stage melts and hydrothermal fluids: Evidence from the rare earth element composition of amphiboles, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, doi: 2000GC000087.
- Gillis K.M. and Thompson G., 1993, Metabasalts from the Mid-Atlantic Ridge: New insights into hydrothermal systems in slow-spreading crust, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **113**, 502-523.
- Guillot S., Hattori K., Agard P., Schwartz S. and Vidal O., 2009, Exhumation processes in oceanic and continental subduction contexts: A review, Special Volume, Subduction Zone Geodynamics, *Frontiers in Earth Sciences*, 175-205.
- Guillot S., Hattori K.H., De Sigoyer J., Nägler T. and Auzende A.-L., 2001, Evidence of hydration of the mantle wedge and its role in the exhumation of eclogites, *Earth and Planetary Science Letters*, **193**, 115-127.
- Gunther D. and Heinrich C.A., 1999, Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier - Plenary lecture, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **14** (9), 1363-1368.
- Hart S.R., 1984, A large-scale isotopic anomaly in the Southern Hemisphere mantle, *Nature*, **309**, 753-757.
- Hattori K.H. and Guillot S., 2007, Geochemical character of serpentinites associated with high- to ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Alps, Cuba, and the Himalayas: recycling of elements in subduction zones, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **8**, n° 9, doi: 10.1029/2007GC001594.
- Hattori K., Takahashi Y., Guillot S. and Johanson B., 2005, Occurrence of arsenic (V) in forearc mantle serpentinites based on X-ray absorption spectroscopy study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69** (23), 5585-5596.
- Hattori K.H. and Guillot S., 2003, Volcanic fronts form as a consequence of serpentinite dehydration in the forearc mantle wedge, *Geology*, **31** (6), 525-528.
- Hellebrand E., Snow J.E., Hoppe P. and Hofmann A., 2002, Garnet-field and late-stage refertilization in 'residual' abyssal peridotites from the Central Indian Ridge, *Journal of Petrology*, **43**, 12, 2305-2338.
- Hofmann A.W., Jochum K.P., Seufert M. and White W.M., 1986, Nb and Pb in oceanic basalts: New constraints on mantle evolution, *Earth and Planetary Science Letters*, **79**, 33-45.
- Ishii T., Robinson P.T., Maekawa H. and Fiske R., 1992, Petrological studies of peridotites from diapiric serpentinite seamounts in the Izu-Ogasawara-Mariana forearc, Leg 125, In: Fryer P., Pearce J.A. and Stokking L.B. *et al.* (Eds), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, College Station, TX: Ocean Drilling Program, **125**, 445-485.



- Iturralde-Vinent M.A., 1994, Circum-caribbean tectonic and igneous activity and the evolution of Caribbean plate: Discussion, *Geological Society of America Bulletin*, **85**, 1961-1962.
- Jiao W., Silver P.G., Fei Y. and Prewitt C.T., 2000, Do intermediate- and deep-focus earthquakes occur on preexisting weak zones? An examination of the Tonga subduction zone, *Journal of Geophysical Research*, **105**, 28,125-28,138.
- Jochum K.P. and Stoll B., 2008, Reference materials for elemental and isotopic analyses by LA-(MC)-ICP-MS: successes and outstanding needs. In: Sylvester, P. (Ed.), *Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current practices and outstanding issues*, Mineralogical Association Canada, 147–168.
- Jochum K.P., Willbold M., Raczek I., Stoll B. and Herwig K., 2005, Chemical characterisation of the USGS reference glasses GSA-1G, GSC-1G, GSD-1G, GSE-1G, BCR-2G, BHVO-2G and BIR-1G using EPMA, ID-TIMS, ID-ICPMS and LA-ICPMS, *Geostandards and Geoanalytical Research*, **29**(3), 285-302.
- Jochum K.P. and Verma S.P., 1996, Extreme enrichment of Sb, Tl and other trace elements in altered MORB, *Chemical Geology*, **130**, 289-299.
- Johnson K.T.M., Dick H.J.B. and Shimizu N., 1990, Melting in the oceanic upper mantle: An ion microprobe study of diopsides in abyssal peridotites, *Journal of Geophysical Research*, **95**, B3, 2661-2678.
- Keppler H., 1996, Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction-zone fluids, *Nature*, **380**, 237-240.
- Kirby S.H., Engdahl E.R. and Denlinger R., 1996, Intermediate-depth intraslab earthquakes and arc volcanism as physical expressions of crustal and uppermost mantle metamorphism in subducting slabs, in *Subduction: Top to Bottom*, Geophys. Monogr. Ser., vol. 96, edited by G. E. Bebout et al., pp. 195–214, AGU, Washington, D. C.
- Kogiso T., Tatsumi Y. and Nakano S., 1997, Trace element transport during dehydration processes in the subducted oceanic crust: 1. Experiments and implications for the origin of ocean island basalts, *Earth and Planetary Science Letters*, **148**, 193-205.
- Komor S.C., Elthon D. and Casey J.F., 1985, Serpentinization of cumulate ultramafic rocks from the North Arm Mountain massif of the Bay of Islands ophiolite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 2331-2338.
- Krebs M., Maresch W.V., Schertl H.-P., Münker C., Baumann A., Draper G., Idleman B. and Trapp E., 2008, The dynamics of intra-oceanic subduction zones: A direct comparison between fossil petrological evidence (Rio San Juan Complex, Dominican Republic) and numerical simulation, *Lithos*, **103**, 106–137.
- Leeman W.P. and Sisson V.B., 1996, In: Grew E.S. and Anovitz L.M. (Eds), *Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 645-707.
- Leeman W.P., Carr M.J. and Morris J.D., 1994, Boron geochemistry of the Central American Volcanic Arc: Constraints on the genesis of subduction-related magmas, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 149-168.
- Li Z.-X. A. and Lee C.-T. A., 2006, Geochemical investigation of serpentinized oceanic lithospheric mantle in the Feather River Ophiolite, California: Implications for the recycling rate of water by subduction, *Chemical Geology*, **235**, 161-185.
- Mann P., 1999, Caribbean sedimentary basins: Classification and tectonic setting. In: Mann P. (Ed), *Caribbean basins, sedimentary basins of the world*, Elsevier Science B.V., **4**, 3-31.
- Manning C., Weston P.E. and Mahon K.I., 1996, Rapid high temperature metamorphism of the East Pacific Rise gabbros from Hess Deep, *Earth and Planetary Science Letters*, **144**, 123-132.
- Marchesi C., Garrido C.J., Bosch D., Proenza J.A., Gervilla F., Monié P. and Rodríguez-Vega A., 2007, Geochemistry of cretaceous magmatism in eastern Cuba: Recycling of north American continental sediments and implications for subduction polarity in the Greater Antilles paleo-arc, *Journal of Petrology*, **48**, n° 9, 1813-1840.
- McCulloch M.T. and Gamble J.A., 1991, Geochemical and geodynamical constraints on subduction zone magmatism, *Earth and Planetary Science Letters*, **102**, 358-374.
- McDonough, W.F., Sun, S.-S., 1995, The composition of the Earth. *Chemical Geology* **120**, 223-253.
- Meschede M. and Frisch W., 1998, A plate-tectonic model for the Mesozoic and early Cenozoic history of the Caribbean Plate, *Tectonophysics*, **296**, 269-291.
- Mével C., 2003, Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges, *Comptes Rendus Géoscience*, **335**, 825-852.
- Meyerhoff A.M. and Hatten C.W., 1968, Diapiric structures in Central Cuba, *Memoir Am. Assoc. Petrol. Geol.*, **8**, 315-357.

- Michael P.J. and Chase R.L., 1987, The influence of primary magma composition, H<sub>2</sub>O and pressure on mid-ocean ridge basalt differentiation, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **96**, 245-263.
- Miyashiro A., Shido F. and Ewing M., 1969, Composition and origin of serpentinites from the Mid-Atlantic Ridge near 24 and 30°N, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **23**, 117-127.
- Morris A.E.L., Taner I., Meyerhoff H.A. and Meyerhoff A.A., 1990, Tectonic evolution of the Caribbean region; Alternative hypothesis, In: Dengo G. and Case J. (Eds.), *The Geology of North America, vol. H, The Caribbean Region*, Geological Society of America, 433-457.
- Navon O. and Stolper E., 1987, Geochemical consequences of melt percolation: The upper mantle as a chromatographic column, *Journal of Geology*, **95**, 285-307.
- Niu, Y., 2004. Bulk-rock major and trace element compositions of abyssal peridotites: implications for mantle melting, melt extraction and post-melting processes beneath Mid-Ocean Ridges. *Journal of Petrology* 45 (12), 2423-2458.
- O'Hanley D.S., 1996, Serpentinites, Records of tectonic and petrological history, Oxford Monographs on Geology and Geophysics, **34**, pp. 277.
- Paulick H., Bach W., Godard M., Hoog C.J., Suhr G. and Harvey J., 2006, Geochemistry of abyssal peridotites (Mid-Atlantic Ridge, 15°20'N, ODP Leg 209): Implications for fluid/rock interaction in slow spreading environments, *Chemical Geology*, **234**, 179-210.
- Peacock S., 2001, Are the lower planes of double seismic zones caused by serpentine dehydration in subducting oceanic mantle?, *Geology*, **29**, 299-302.
- Pearce N.J.G., Perkins W.T., Westgate J.A., Gorton M.P., Jackson S.E., Neal C.R. and Chenery S.P., 1997, A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials, *Geostandards Newsletter - The journal of Geostandards and Geoanalysis*, **21** (1), 115-144.
- Pearce J.A., 1983, Role of the sub-continental lithosphere in magma genesis at active continental margins, In: Hawkesworth C.J. and Norry M.J. (Eds.), *Continental Basalts and Mantle Xenoliths*, Shiva, 230-249.
- Pearce J.A. and Cann J.R., 1973, Tectonic setting of basic volcanic rocks investigated using trace element analyses, *Earth and Planetary Science Letters*, **19**, 290-300.
- Pindell J.L., Kennan L., Maresch W.V., Stanek K.P., Draper G. and Higgs R., 2005, Plate-kinematics and crustal dynamics of circum-Caribbean arc-continent interactions: Tectonics controls on basin development in Proto-Caribbean margins, In: Avé Lallemant H.G. and Sisson V.B. (eds), Caribbean-South American plate interactions, Venezuela, *Boulder, Geological Society of America Special Paper*, **394**, 7-52.
- Pindell J.L. and Barrett S.F., 1990, Geological evolution of the Caribbean Region; A plate tectonic perspective, In: Dengo G. and Case J. (Eds.), *The Geology of North America, vol. H, The Caribbean Region*, Geological Society of America, 405-432.
- Pindell J.L., Cande S.C., Pitman W.C. III, Rowley D.B., Dewey J.F., LaBrecque J.L. and Haxby W.F., 1988, A plate-kinematic framework for models of Caribbean evolution, In: Scotese C.R. and Sager W.W. (eds), *Tectonophysics*, **155**, 121-138.
- Piotrowska K., 1993, Interrelationship of the terranes in western and central Cuba, *Tectonophysics*, **220**, 273-282.
- Plank T. and Langmuir C.H., 1998, The chemical composition of subducting sediments and its consequences for the crust and mantle, *Chemical Geology*, **145**, 325-394.
- Plank T. and Ludden J.N., 1992, Geochemistry of sediments in the Argo abyssal plain at Site 765: A continental margin reference section for sediment recycling in subduction zones, In: Gradstein F.M. et al. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific results, College Station, Texas*, **123**, 167-189.
- Ranero C., Villaseñor A., Morgan J.P. and Weinrebe W., 2005, Relationship between bend-faulting at trenches and intermediate-depth seismicity, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **6**, doi: 10.1029/2005GC000997.
- Rose A.W., Hawkes H.E. and Webb J.S., 1979, Geochemistry in mineral exploration (second edition), New York, Academic Press, 657 p.
- Ross M. and Scotese C.R., 1988, A hierarchical tectonic model of the Gulf of Mexico and Caribbean region, *Tectonophysics*, **155**, 139-168.
- Salter, V.J.M., Stracke, A., 2004. Composition of the depleted mantle. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 5 (5), doi: 10.1029/2003GC000597.
- Sato H., Nakada S., Fujii T., Nakamura M. and Suzuki-Kamata K., 1999, Groundmass pargasite in the 1991-1995 dacite of Unzen volcano: Phase stability experiments and volcanological implications, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **89**, 197-212.

- Saumur B.-M., Hattori K.H. and Guillot S., 2010, Contrasting origins of serpentinites in a subduction complex, northern Dominican Republic, *GSA Bulletin, The Geological Society of America*, **122**, 292-304.
- Saunders A.D., Tarney J. and Weaver S.D., 1980, Transverse geochemical variations across the Antarctic Peninsula: Implications for the genesis of calc-alkaline magmas, *Earth and Planetary Science Letters*, **46**, 344-360.
- Savage J.C., 1969, The mechanics of deep-focus faulting, *Tectonophysics*, **8**, 115-127.
- Savov I.P., Ryan J.G., D'Antonio M., Kelley K. and Mattie P., 2005, Geochemistry of serpentinitized peridotites from the Mariana Forearc Conical Seamount, ODP Leg 125: Implications for the elemental recycling at subduction zones, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **6** (4), doi: 10.1029/2004GC000777.
- Sawyer D.S., Buffler R.T. and Pilger R.H., 1991, The crust under the Gulf of Mexico basin in Salvador, In: Salvador A. (Ed), *The Gulf of Mexico basin, The Geology of North America*, vol. J, *Geological Society of America*, 53-72.
- Scambelluri M., Müntener O., Ottolini L., Pettko T.T. and Vannucci R., 2004a, The fate of B, Cl and Li in the subducted oceanic mantle and in the antigorite breakdown fluids, *Earth and Planetary Science Letters*, **222**, 217-234.
- Scambelluri M., Fiebig J., Malaspina N., Müntener O. and Pettko T., 2004b, Serpentine subduction: Implications for fluid processes and trace-element recycling, *International Geology Review*, **46**, n° 7, 595-613.
- Schmidt K., Koschinsky A., Garbe-Schönberg D., Carvalho (de) L.M. and Seifert R., 2007, Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and spatial investigation, *Chemical Geology*, **242**, 1-21.
- Schneider J., Bosch D., Monie P., Guillot S., Garcia-Casco A., Lardeaux J.-M., Torres-Roldan R.L. and Trujillo G.M., 2004, Origin and evolution of the Escambray Massif (central Cuba): An example of HP/LT rocks exhumed during intraoceanic subduction, *Journal of Metamorphic Geology*, **22**, 227-247.
- Sisson T.W. and Layne G.D., 1993, H<sub>2</sub>O in basalts and basaltic andesite glass inclusions from four subduction-related volcanoes, *Earth and Planetary Science Letters*, **117**, 619-635.
- Sisson T.W. and Grove T.L., 1993, Temperatures and H<sub>2</sub>O contents of low-MgO high-alumina basalts, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **113**, 167-184.
- Sobolev S.V. and Chaussidon M., 1996, H<sub>2</sub>O concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-ocean ridges: Implications for H<sub>2</sub>O storage and recycling in the mantle, *Earth and Planetary Science Letters*, **137**, 45-55.
- Stalder R., Foley S.F., Brey G.P. and Horn I., 1998, Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900–1200°C and 3.0–5.7 GPa: New experimental data for garnet, clinopyroxene, and rutile, and implications for mantle metasomatism, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 781-801.
- Stanek K.P., Maresch W.V., Grafe F., Grevel C. and Baumann A., 2006, Structure, tectonics and metamorphic development of the Sancti Spiritus Dome (Eastern Escambray massif, Central Cuba), *Geologica Acta*, **4**, 151–170.
- Stolper E. and Newman S., 1994, The role of water in the petrogenesis of Mariana trough magmas, *Earth and Planetary Science Letters*, **121**, 293-325.
- Sun M. and Kerrich R., 1995, Rare earth element and high field strength element characteristics of whole rocks and mineral separates of ultramafic nodules in Cenozoic volcanic vents of southeastern British Columbia, Canada, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59** (23), 4863-4879.
- Tatsumi Y., 1986, Migration of fluid phases and genesis of basalt magmas in subduction zones, *Journal of Geophysical Research*, **94** (4), 4697-4707.
- Tenthorey E. and Hermann J., 2004, Composition of fluids during serpentine breakdown in subduction zones: Evidence for limited boron mobility + supplementary data, *Geology*, **32** (10), 865-868.
- Tohver E., Bettencourt J.S., Tosdal R., Mezger K., Leite W.B. and Payolla B.L., 2004, Terrane transfer during the Greenville orogeny: Tracing the Amazonian ancestry of southern Appalachian basement through Pb and Nd isotopes, *Earth and Planetary Science Letters*, **228**, 161-176.
- Ulmer P. and Trommsdorff V., 1995, Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism, *Science*, **268** (5212), 858-861.

- Van Achterberg E., Ryan C.G., Jackson S.E. and Griffin W., 2001, Data reduction software for LA-ICP-MS. In: Sylvester P. (Ed.), *Laser ablation ICP-MS in the Earth Science*, Mineralogical Association of Canada, 239-243.
- Vils, F., Pelletier, L., Kalt, A., Müntener, O., Ludwig, T., 2008. The Lithium, Boron and Beryllium content of serpentinized peridotites from ODP Leg 209 (Sites 1272A and 1274A): implications for lithium and boron budgets of oceanic lithosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 5475-5504.
- Weissberg B.G., Browne P.R.L. and Seward T.M., 1979, Ore metals in active geothermal systems, in Barnes H.L. (Ed.), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (second edition), New York, John Wiley and Sons, 738–780.
- Wunder B., Deschamps F., Watenphul A., Guillot S., Meixner A., Romer R.L. and Wirth R., 2009, The effect of chrysotile-nanotubes on the serpentine-fluid Li-isotopic fractionation, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, in press.
- Wunder B., Wirth R. and Gottschalk M., 2001, Antigorite: Pressure and temperature dependence of polysomatism and water content, *European Journal of Mineralogy*, **13**, 485-495.
- Wunder B. and Schreyer W., 1997, Antigorite: High-pressure stability in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (MSH), *Lithos*, **41**, 213-227.
- You C.-F., Castillo P.R., Gieskes J.M., Chan L.H. and Spivak A.J., 1996, Trace element behavior in hydrothermal experiments: Implications for fluid processes at shallow depths in subduction zone, *Earth and Planetary Science Letters*, **140**, 41-52.

## APPENDIX

**Appendix 1:** Trace element analyses (HR-LA-ICP-MS) of serpentine minerals after olivine or pyroxene from cuban and dominican serpentinites. All elements are in ppm, except Si in wt.% (n.a. = not determined; b.d.l. = below detection limit).

**Appendix 2:** Trace element analyses (HR-LA-ICP-MS) of amphiboles, pyroxenes, chlorites, and iron oxides from cuban and dominican serpentinites. All elements are in ppm, except Si in wt.% (n.a. = not determined; b.d.l. = below detection limit).





[illegible]

[illegible]

Sample	RD 8E		RD06 52A		RD06 52A		RD06 52A		RD06 52A		RD 57		RD 57		RD 57		RD06 52A	
	Abysal	Serpentine	Abysal	Serpentine	Wedge	Wedge	Abysal	Serpentine	Wedge	Wedge	Abysal	Serpentine	Abysal	Serpentine	Abysal	Serpentine	Abysal	
																		Opx gr.2
Spot size	122 µ	122 µ	122 µ	122 µ	122 µ	122 µ	122 µ	122 µ	122 µ	122 µ	122 µ	122 µ	122 µ	122 µ	122 µ	122 µ	122 µ	122 µ
Minerals	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine
Group	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Primary mineral	Opx gr.2	Opx gr.2	Opx gr.2	Opx gr.2	Opx gr.2	Opx gr.2	Opx gr.2	Opx gr.2	Opx gr.2	Opx gr.2	Opx gr.2	Opx gr.2	Opx gr.2	Opx gr.2	Opx gr.2	Opx gr.2	Opx gr.2	Opx gr.2
All element in %																		
Li	0.37	0.60	1.93	0.77	1.16	0.70	0.43	0.30	0.34	0.47	0.42	2.04	4.55	0.72	4.09	1.35	1.68	1.68
B	22.2	21.4	25.6	25.8	40.8	85.1	27.8	12.0	13.7	19.8	33.5	16.7	2.0	77.8	3.5	10.1	20.3	20.3
Ca	288	502	8418	663	341	4369	2714	66	84	135	19879	314	175580	6549	189631	44311	148131	148131
Sc	15.3	13.3	8.3	8.5	10.3	46.2	13.8	11.5	10.3	12.4	15.2	14.6	10.3	14.8	109.5	42.6	16.8	16.8
Ti	112.7	114.8	468.6	101.3	53.6	104.6	128.8	38.1	75.2	92.1	152.5	161.9	141.9	1071.1	205.7	1207.3	678.3	171.1
V	66.7	63.4	30.1	17.1	10.6	26.1	41.4	25.2	38.6	31.6	41.4	42.2	213.9	30.6	227.3	137.4	17.8	17.8
Cr	2530	3237	887	450	1200	3197	6039	1053	433	619	521	5338	5687	310	6279	2471	336	336
Co	103.6	81.3	81.3	79.2	81.2	42.5	67.0	86.0	78.7	88.7	82.7	95.3	29.6	152.2	28.7	36.5	64.4	138
Ni	b.d.l.	b.d.l.	177	163	179	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	11	85.6	144	667	2976	575	2.1	2.5
Cu	6.0	1.0	2.8	2.9	2.9	5.6	2.2	0.2	0.5	0.4	1.1	2.1	0.3	2.3	1.1	2.5	35	35
Zn	41	38	40	46	47	115	26	43	41	44	40	44	22	31	47	46	125	125
As	173	122	1.75	0.59	0.63	0.46	0.28	0.14	1.26	1.27	1.27	1.24	0.13	0.43	0.26	0.33	0.084	0.084
Rb	0.148	0.106	0.171	0.310	0.137	0.285	0.282	0.153	0.069	0.063	0.066	0.043	0.030	0.186	b.d.l.	0.008	46.930	46.930
Sr	0.938	0.503	4.920	0.921	3.060	1.262	1.914	4.240	2.223	0.354	0.385	31670	0.695	4.460	13.350	43.480	6.780	6.780
Y	1532	0.337	0.746	0.339	0.359	0.624	1.046	0.775	1.410	0.842	0.334	0.688	1.237	2.610	0.619	3.100	1567	1567
Zr	1860	28380	9.860	12.840	54.270	3.410	0.268	0.503	19.100	0.495	1.159	0.216	2.820	0.161	0.370	b.d.l.	6.280	6.280
Nb	0.044	0.077	0.033	0.070	0.022	0.386	0.184	0.033	0.011	0.014	0.005	0.017	0.008	b.d.l.	0.034	b.d.l.	0.016	0.016
Mb	0.63	0.18	0.24	0.11	0.06	0.04	0.16	0.09	0.13	0.14	0.36	0.20	0.02	0.01	0.02	0.07	0.12	0.12
Cs	0.123	0.148	0.237	0.114	0.230	0.038	0.186	0.022	0.023	0.121	0.025	0.038	0.040	0.025	0.010	0.076	0.065	0.065
Ba	0.227	0.240	1.462	0.337	0.276	0.170	28.430	3.890	0.144	0.143	0.117	0.331	0.153	0.312	48.270	1.843	0.2441	0.2441
La	0.3530	0.1854	0.4390	0.3560	0.5940	0.1081	0.1825	0.2223	0.055	0.0579	0.0103	0.0114	0.0756	0.0235	0.0353	0.0343	0.0343	0.0343
Ce	0.4320	0.6670	3.9500	1.3260	1.9400	0.7120	0.7430	0.3680	0.1935	0.2114	0.0753	0.0550	0.1637	0.0582	0.2630	0.1730	0.1040	0.1040
Pr	0.1827	0.0973	0.2416	0.1223	0.3430	0.1610	0.0891	0.1418	0.0695	0.0213	0.0286	0.0133	0.0416	0.0115	0.1037	0.0388	0.2802	0.2802
Md	0.7690	0.6180	1.0150	0.5620	1.0640	0.3440	0.4290	0.6880	0.7000	0.2216	0.1799	0.1213	0.2410	0.0800	0.5310	0.1800	1.6650	1.6650
Sm	0.1482	0.1207	0.2530	0.0814	0.0327	0.0695	0.1523	0.2010	0.2340	0.0636	0.0767	0.0577	0.0889	0.0436	0.2420	0.0690	0.7580	0.7580
Eu	0.0421	0.0284	0.0526	0.0571	0.0238	0.0584	0.0346	0.0393	0.0346	0.0190	0.0307	0.0058	0.0378	0.0241	0.1329	0.0681	0.2340	0.2340
Gd	0.2300	0.1357	0.1453	0.0838	0.0644	0.0962	0.1337	0.1710	0.1690	0.1622	0.1280	0.1196	0.0782	0.1180	0.4530	0.1880	1.1040	1.1040
Tb	0.0465	0.0245	0.0384	0.0196	0.0219	0.0358	0.0287	0.0340	0.0362	0.0238	0.0295	0.0174	0.0364	0.0155	0.0760	0.0368	0.1947	0.1947
Dy	0.2890	0.1893	0.1710	0.0880	0.0372	0.0771	0.1411	0.1671	0.1950	0.1847	0.1193	0.1263	0.0768	0.1263	0.5750	0.2850	1.3030	1.3030
Ho	0.0721	0.0501	0.0434	0.0243	0.0268	0.0196	0.0349	0.0368	0.0330	0.0584	0.0341	0.0428	0.0598	0.1183	0.1540	0.0678	0.2650	0.2650
Er	0.0287	0.0214	0.0371	0.0268	0.0436	0.0167	0.1249	0.1087	0.1851	0.1035	0.1153	0.0727	0.1482	0.0282	0.3740	0.1940	0.7190	0.7190
Tm	0.0512	0.0261	0.0315	0.0113	0.0161	0.0106	0.0259	0.0236	0.0184	0.0308	0.0193	0.0219	0.0138	0.0113	0.0583	0.0300	0.1016	0.1016
Yb	0.2420	0.1483	0.1410	0.0343	0.0611	0.0536	0.1888	0.1710	0.1341	0.1907	0.1153	0.1233	0.1198	0.0738	0.3410	0.2610	0.6960	0.6960
Lu	0.0328	0.0220	0.0103	0.0193	0.0100	0.0471	0.0183	0.0323	0.0204	0.0284	0.0175	0.0293	0.0427	0.0122	0.0514	0.0387	0.0850	0.0850
Hf	0.0803	0.0653	0.4320	0.0888	0.2860	0.1215	0.1106	0.0057	0.0306	0.0266	0.0205	0.0374	0.0626	0.0487	0.0436	0.0105	0.1980	0.1980
Ta	0.1003	0.0060	0.0185	0.0115	0.0172	0.0040	0.0478	0.0237	0.0164	0.0050	0.0044	0.0043	0.0016	0.0041	0.0622	0.0241	0.0043	0.0043
Pb	0.544	1.117	0.863	0.259	0.535	0.179	1.375	0.190	0.541	0.260	0.151	0.037	0.102	1.375	0.353	0.647	0.162	0.162
Tl	0.231	0.081	0.624	0.239	0.492	0.368	0.578	0.104	0.644	0.009	0.024	0.054	n.d.	0.043	0.002	0.035	0.780	0.780
U	0.111	0.187	0.654	0.118	0.118	0.148	0.228	0.148	0.066	0.165	0.123	0.065	0.017	0.043	0.011	0.015	0.472	0.472





[illegible]



**III.3.) Article 2 - In preparation for submission to *Geology***

**Serpentinites act as sponges for fluid-mobile elements  
in abyssal and subduction zone environments**

Fabien DESCHAMPS<sup>(1)</sup>, Stéphane GUILLOT<sup>(1)</sup>, Marguerite GODARD<sup>(2)</sup>,

Muriel ANDREANI<sup>(3)</sup>, Kéiko HATTORI<sup>(4)</sup>

<sup>(1)</sup> Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, OSUG, 1381 rue de la Piscine, 38400 Grenoble Cedex 09, France

<sup>(2)</sup> Laboratoire de Géosciences, ISTEEM (UMR 5243), Université Montpellier II, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier, France

<sup>(3)</sup> Laboratoire de Sciences de la Terre (UMR 5570), Université Claude Bernard Lyon I, 2 rue Raphaël Dubois, 69622 Villeurbanne, France

<sup>(4)</sup> Department of Earth Sciences, University of Ottawa, 140 Louis Pasteur, Ottawa, Ontario, K1N 6N5, Canada

### ABSTRACT

Serpentinites are major components in slow spreading ridge context representing up to 18% of the Atlantic sea-floor. They reflect importance of chemical exchange between mantle and seawater and then contribute to subduction geochemical cycling. In fact in situ analysis of serpentine minerals shows that serpentine is indeed enriched in fluid-mobile elements such as As, Sb, B, Li, Pb, U, and Cs. Low temperature serpentine phases (chrysotile and lizardite) from abyssal serpentinites and subducted serpentinites display similar degrees of enrichments, whereas antigorite in subducted serpentinites is enriched in As. This As enrichment suggests the second serpentinization in subduction zones, during which sediments imprint their geochemical characteristics to fluids. This second serpentinization takes place in trench zones and is facilitated by reactivation of normal faults from spreading center or formation of new bending normal fault. From abyssal to forearc environments, serpentine phases act as sponges, incorporating large amount of fluid-mobile elements under high to extreme fluid/rock ratios during multiple serpentinization events. Moreover, essentially no mobility of these elements is observed during the prograde metamorphism. Thus, serpentine can efficiently transport significant quantity of fluid mobile elements at deeper depths in the mantle until their destabilization due to the antigorite breakdown.

**Keywords:** subduction zones; geochemical cycles; serpentines; fluid-mobile elements; abyssal serpentinites.

### 1. INTRODUCTION

Recent studies have highlighted the importance of serpentinites in subduction zone geodynamics. Serpentinites can hold up to 13wt.% H<sub>2</sub>O, and may be stable at depths up to 170 km (Ulmer and Trommsdorff, 1995; Wunder and Schreyer, 1997), which makes serpentine an important host of water in the mantle. While sediments and hydrated lithologies of subducting slabs released continuously water during their subduction (Schmidt and Poli, 1998; Mibe et al., 1999; Rüpke et al., 2002), the dehydration of these serpentinites may be responsible for deep seismic activity (Dobson et al., 2002; Perrillat et al., 2005), and partial melting of the mantle for arc magmatism (Scambelluri et al., 2001a; Hattori and Guillot, 2003). Due to high content in fluid-mobile elements (FME; e.g. Bonatti et al., 1984 ; Scambelluri et al., 2001a, b, 2004a, b ; Hattori & Guillot, 2003, 2007 ; Tenthorey & Herman, 2004), serpentinites are considered to be important in FME's budget of arc magmas which are enriched in As, Sb, B and Pb (Ryan et al., 1995; Noll et al., 1996; Leeman et al., 1996).

Previous works using in situ analysis of serpentine has shown that these elements are essentially hosted by serpentine phases ([Deschamps et al., 2009](#)) but the behavior of FME in serpentine minerals during subduction processes is not well established. Comparing FME contents in abyssal serpentines from the Mid-Atlantic Ridge and in subducted ophiolitic serpentines from Cuba and Dominican Republic suggest that serpentine can incorporate large amounts of FME in their structure and act as a sponge in the mantle down to a depth of antigorite breakdown.

This study is based on the comparison of abyssal serpentinites at ODP Site 920 (23°N, Mid-Atlantic Ridge near its intersection with the Kane transform fault; MARK Zone) and subducted abyssal serpentinites from the accretionary wedge of Greater Caribbean (Cuba and Dominican Republic).

## 2. SAMPLES AND METHOD

Abyssal serpentinites (60 to 100% of hydration) from MARK Zone are characterized by pseudomorphic texture and several generations of serpentinite veins (at least 4 main hydration episodes; [Andreani et al., 2007](#)). Samples from Cuba and Dominican Republic are relics of the Greater Antilles forearc serpentinite belt the northern margin of the Caribbean plate. The serpentinites are considered to be subducted abyssal serpentinites and associated with HP metamorphic rocks ([Auzende et al., 2002](#); [Saumur et al., 2010](#)). Dominican Republic serpentinites contain meter-scale blocks of blueschists (17-18 kbars/340-380°C) and eclogites (23 kbars/750°C; [Krebs et al., 2008](#)). The serpentinites are fully hydrated containing different generations of serpentinite veins. There are forearc mantle serpentinites along major faults in Dominican Republic ([Saumur et al., 2010](#)), but these serpentinites are not used in this study.

Serpentine phases are lizardite and minor chrysotile in the MARK Zone ([Andreani et al., 2007](#)). They are lizardite in low grade samples in Dominican Republic whereas antigorite dominates in high grade samples ([Saumur et al., 2010](#)). Associated to serpentine in Caribbean samples, are rare chlorite, talc and amphiboles (edenite, Mg-hornblende) confirming that these samples have experienced medium-grade metamorphism (blueschists to amphibolite facies; Evans, 1977) during their subduction.

We determined the compositions of serpentine including trace elements in situ, using a LA-HR-ICP-MS ([Table 1](#)).

Rocks Mineralogy Location	Abyssal serpentinite Chrysotile and lizardite <i>Mark Zone</i>		Subducted serpentinite Chrysotile and lizardite <i>Greater Antilles</i>		Subducted serpentinite Antigorite <i>Greater Antilles</i>	
Elements	Concentration (average, ppm) ( <i>n</i> = 27)	<i>Standard</i> <i>deviation</i>	Concentration (average, ppm) ( <i>n</i> = 18)	<i>Standard</i> <i>deviation</i>	Concentration (average, ppm) ( <i>n</i> = 34)	<i>Standard</i> <i>deviation</i>
<b>B</b>	47.77	26.97	41.25	32.27	14.27	7.10
<b>Li</b>	2.66	5.43	1.46	1.38	1.04	0.80
<b>As</b>	0.31	0.44	0.27	0.16	1.03	0.53
<b>Sb</b>	0.18	0.30	0.04	0.05	0.13	0.11
<b>Pb</b>	0.66	0.79	0.27	0.34	0.21	0.24
<b>U</b>	0.43	1.33	0.01	0.01	0.10	0.16
<b>Ba</b>	1.43	3.25	4.03	11.15	0.65	0.72
<b>Sr</b>	1.75	1.49	5.33	11.66	3.43	9.34
<b>Cs</b>	0.11	0.13	0.06	0.10	0.06	0.06

**Table 1:** Average and standard deviation of fluid-mobile elements (B, Li, As, Sb, Pb, U, Ba, Sr, and Cs) concentrations measured from in situ analyses in abyssal and subducted serpentine phases. Analytical methods are reported in [Deschamps et al. \(2009\)](#).

### 3. GEOCHEMISTRY OF SERPENTINE PHASES

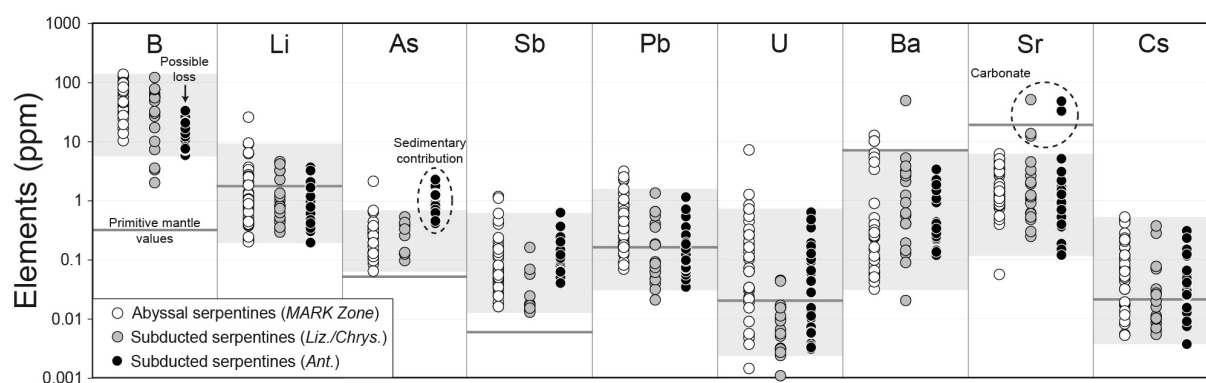
All samples were derived from harzburgitic protolith with high Mg/Si (1.01-1.21) and quite moderate Al/Si (0.03-0.20). Bulk rock geochemistry of samples from both geological settings are characterized by low concentrations of trace elements (<1 x PM), which is consistent with their refractory nature of their protoliths. Rare Earth Elements (REE) compositions of all samples plot in the field of abyssal peridotites defined by [Niu \(2004\)](#). Despite an extensive hydration, the serpentinites have preserved their protolith geochemical signature for immobile trace elements ([Deschamps et al., 2009](#)). The enrichments in incompatible elements and FME, such as Li, As, Sb, Pb, U, and Sr are attributed to the actions with seawater during serpentinization of abyssal peridotites ([Fig. 1](#)).

Serpentine phases well preserve geochemical characteristics of the primary mineral phases (olivine and pyroxenes) due to the moderate mobility (e.g. REE) or the absence of mobility (e.g. Sc, Ti, Y) of some trace elements ([Deschamps et al., 2009](#)). Whatever the initial mineral they replace, all serpentine minerals are characterized by similar degree of enrichment in FME ([Fig. 1](#)). Chalcophile (As, Sb, and Pb) and FME (B, Li, Cs, and U) remain very low in magnetite and Cr-Spinel.

### 4. ORIGIN AND TIMING OF FLUID-MOBILE ELEMENTS ENRICHMENTS

Abyssal peridotites are hydrated during their exposure to seawater on the sea floor or at shallow depths during ridge hydrothermal activity. Tectonically controlled penetration of

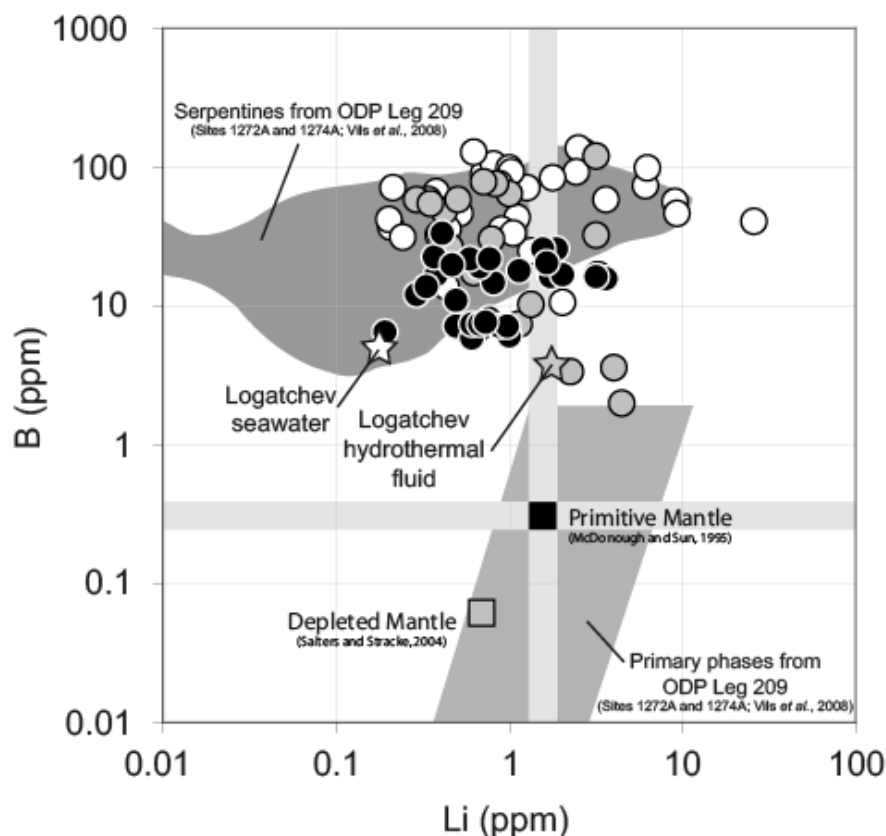
seawater within mantle peridotites at a depth between 3 and 8 km (Andreani et al., 2007), results in thermal cracking and hydration of olivine to form mesh textured serpentine at  $T < 300\text{-}350^\circ\text{C}$  (Allen and Seyfried, 2003). Then, serpentinized peridotites are progressively unroofed, at depths around 4 to 2 km along detachment fault, facilitating secondary serpentinization (almost 50% hydration) along newly formed crack-type veins in a closed and diffusive system. Finally, an open convective hydrothermal system is established at shallow depths ( $< 2$  km). Abyssal serpentines from MARK Zone displays great enrichment in B (10.5-136 ppm), Li (0.20-26.1 ppm), As (0.07-2.16 ppm), Sb (0.02-1.19 ppm), U (up to 7 ppm), Pb (up to 3 ppm), and Cs (up to 0.52 ppm) compared to the values of the primitive mantle (McDonough and Sun, 1995) and depleted mantle values (Salters and Stracke, 2004; Fig. 1). Such enrichments in FME are common in serpentinites and are explained by intense hydrothermal activity under high fluid/rock ratios. By comparing FME contents between serpentinites and fluids from the Logatchev hydrothermal field (Schmidt et al., 2007), serpentine is enriched in FME by 10 to 100 times compare to fluids. This implies extreme fluid/rock ratios, between  $\sim 20$  and up to  $10^6$  during the hydration of abyssal serpentinites from Atlantis Massif ( $30^\circ\text{N}$ , MAR, Delacour et al., 2008). Li and in lesser extent Cs, are depleted in serpentine.



**Figure 1:** Plots of concentrations in some fluid-mobile elements (B, Li, As, Sb, Pb, U, Ba, Sr, and Cs) in abyssal serpentines from ODP Site 920 ( $23^\circ\text{N}$ , MARK Zone; White circles) and in subducted serpentines from Cuba and Dominican Republic (Lizardite/chrysotile assemblage = grey circles; Antigorite assemblage = black circles). Values of primitive mantle after McDonough and Sun (1995) are also reported (grey line). Grey boxes represent the typical ranges of variations of each fluid-mobile element observed in serpentine phases analyzed during this study.

Note that we observed in all serpentine phases a decoupled behavior between B and Li which are enriched in seawater and hydrothermal fluids and having high solubilities in aqueous fluids. B is extremely enriched whereas Li is depleted compared to primitive mantle values (McDonough and Sun, 1995) and primary phases such as olivine and pyroxenes (ODP Leg 209, Vils et al., 2008; Fig. 2. Such feature is symptomatic of abyssal serpentine (Vils et al., 2008; Lee et al., 2008).

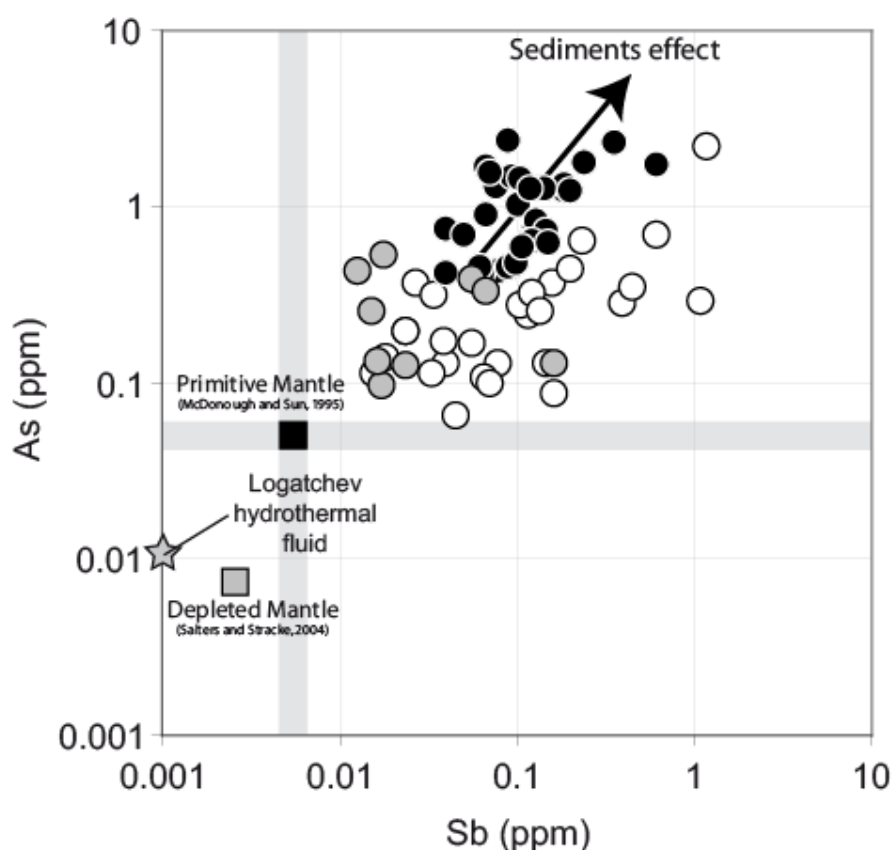




**Figure 8:** Plots of B versus Li compositions (ppm; modified from [Vils et al., 2008](#)) for serpentine from abyssal serpentinites (MARK Zone; white circles) and cuban and dominican serpentinites (grey circles are for lizardite/chrysotile bearing samples and black circles for antigorite bearing samples). Dark grey field and light grey box represents composition of serpentines and associated primary (olivine and pyroxenes) phases, respectively, from abyssal peridotites coming from ODP Leg 209 ([Vils et al., 2008](#)). Compositions of primitive mantle (black square; [McDonough and Sun, 1995](#)) and depleted mantle (grey square; [Salters and Stracke, 2004](#)) are also shown for comparison. Logatchev seawater (white star) and hydrothermal fluid (grey star) compositions are from [Schmidt et al. \(2007\)](#).

Genesis of subducted serpentinites is more difficult to evaluate due to their fully serpentinization and no preservation of veins and pseudomorphic texture. Serpentinites in subduction zones are grouped into two. The first group is mainly composed by an assemblage of lizardite and chrysotile with few and small relics of primary minerals such as forsterite, diopside and augite; the second group contains only antigorite without pseudomorphic texture. Similar to abyssal serpentine phases, subducted serpentinites also displays the enrichment in FME, such as B (2-120 ppm), Li (0.1-4.6 ppm), As (0.1-2.4 ppm), Sb (0.01-0.6 ppm), U (up to 0.62 ppm), Pb (up to 1.38 ppm), and Cs (up to 0.36 ppm) compared to primitive mantle ([McDonough and Sun, 1995](#); [Table 1](#); [Fig. 1](#)). The degrees of the enrichment are comparable to those in serpentinites formed at the MARK Zone ([Schmidt et al., 2007](#)). Note the presence of rare high concentrations in Sr in subducted serpentinites ([Fig. 1](#)); such characteristics are mainly due to the presence of minute carbonates in serpentine.

We note that antigorite is enriched in As relative to abyssal and lizardite/chrysotile in subducted serpentines (Fig. 3). Micro-Raman spectroscopy in low grade Cuban serpentinites shows two stages of serpentinization (Hattori and Guillot, 2007). A low temperature serpentinization formed lizardite along cracks in olivine and the second stage high temperature serpentinization results in the development of antigorite in the matrix. Thus, the As enrichment observed in subducted abyssal serpentinites is likely related to the secondary stage of serpentinization, associated with the recrystallization of lizardite/chrysotile to antigorite.



**Figure 3:** Plots of As versus Sb compositions (ppm) for serpentine from abyssal serpentinites (MARK Zone; white circles) and cuban and dominican serpentinites (grey circles are for lizardite/chrysotile bearing samples and black circles for antigorite bearing samples). Note the higher As content in antigorite-bearing samples (black circles); see text for explanation. Compositions of primitive mantle (black square) and depleted mantle (grey square) are from McDonough and Sun (1995) and Salters and Stracke (2004) respectively. Logatchev hydrothermal fluid (grey star) composition is from Schmidt et al. (2007).

The concentration of As in ridge hydrothermal fluids is low (0.01 ppm; Schmidt et al., 2007), we propose that As is mainly acquired from sediments. This enrichment cannot occur at or close to the ridge because sediments are very minor. In fact, when abyssal peridotites enter into the subduction zone, the normal faults formed at the spreading center are likely reactivated during the subduction. New bending normal faults may also form at the outer rise/trench zone (Savage, 1969; Kirby et al., 1996; Jiao et al., 2000; Peacock, 2001; Ranero

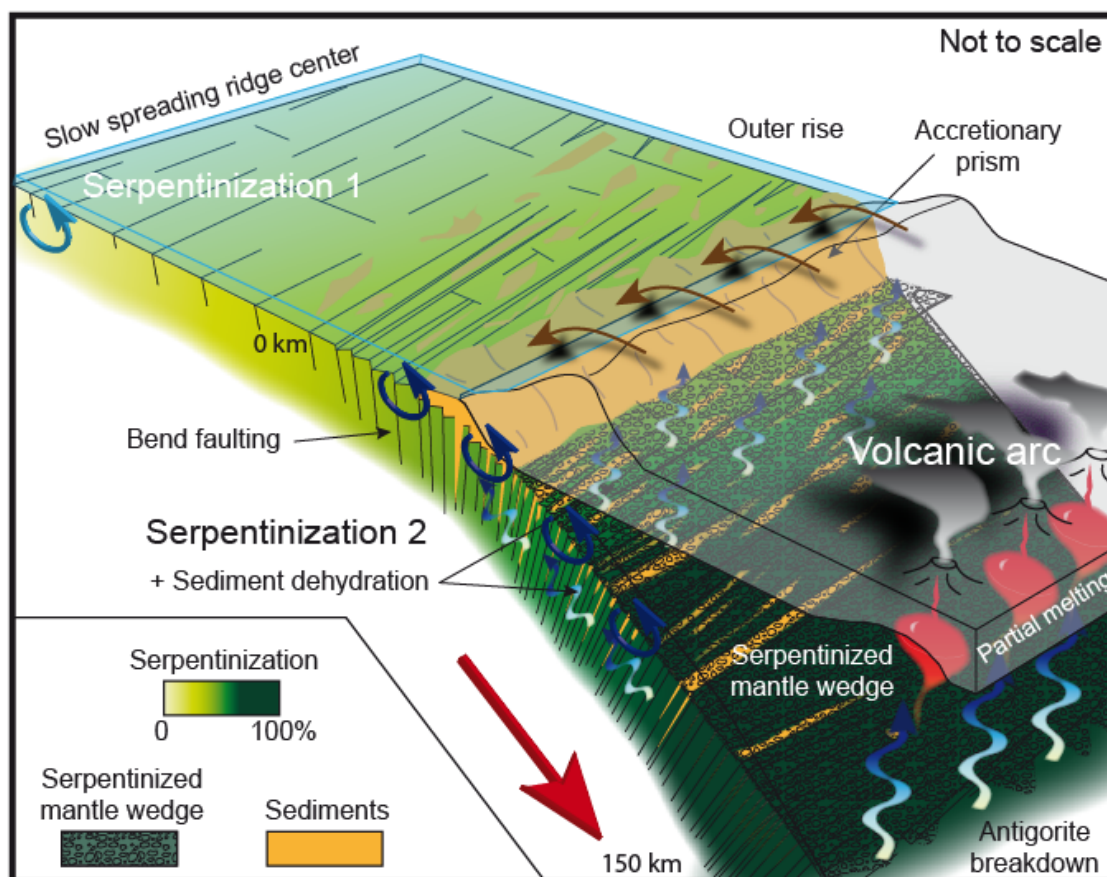
et al., 2005; Nedimović et al., 2009). Such faults allow the accumulation of sediments and infiltration of seawater into the slab. As arsenic enrichment is only observed in high grade subducted serpentine, we confirm that As-rich fluids from subducted sediments penetrated into the surrounding subducted abyssal serpentinites. The occurrence of antigorite in the As-rich samples is in agreement with the conclusions of [Bebout et al. \(1999\)](#) which demonstrate that As is released from metasediments at the lawsonite-blueschists to epidote-blueschists transition between 350-400°C and 9-12 kbar.

### 5. SERPENTINITES: A SPONGE FOR FLUID-MOBILE ELEMENTS

Although As concentrations are different among different grains, FME enrichment pattern is comparable to abyssal and subduction environments. This is not expected because FME are mobile at elevated temperatures. B and Cs are easily removed by fluids at low T (200-300°C; >50% depletion compared to the protolith) whereas As and Sb will be removed from metasedimentary rocks at higher T conditions (350-400°C; [Bebout et al., 1999](#)) when antigorite becomes stable (Wunder and Schreyer, 1997). Although chrysotile changes to antigorite in subducted serpentinites during temperature increase, the range of FME concentrations remains consistent with those observed in abyssal serpentinites ([Figs. 1 and 2](#)). In detail, minor loss of B is noticed in antigorite-bearing serpentinites ([Fig. 2](#)) and can be explained by depletion due to a temperature increase, as observed in metasediments ([Bebout et al., 1999](#)). Nevertheless, both B and Li preserved their decoupling behaviour whatever the grade of metamorphism ([Fig. 2](#)). As this preserved decoupling is symptomatic of abyssal serpentinization ([Vils et al., 2008; Lee et al., 2008](#)) this also pleading for limited mobility during subduction-related metamorphism.

The similar concentration range of FME in serpentines between abyssal serpentinites and subducted serpentinites suggest essentially no mobility of these elements during metamorphism in the subduction zone. This is in contrast with the devolatilization of FME during prograde metamorphism of sedimentary rocks ([Bebout et al., 1999](#)).

We propose that serpentine phases act as a sponge in subduction context ([Fig. 4](#)). They can incorporate large amount of FME in their crystal structure. High degrees of the enrichment of FME suggest the serpentinization at spreading ridges at shallow depths under very high fluid/rock ratios, then the serpentinites undergo the second serpentinization in outer rise/trench zone during subduction. This second event involves the incorporation of FME that are released from sedimentary rocks. We suggest that serpentinites are a temporary reservoir which transfer sedimentary geochemical signature from shallow depth to great depths (between 100 and 170 km depending on the geothermal gradient).



**Figure 4:** Schematic sketch illustrating serpentinization of abyssal peridotites in two times. A first serpentinisation take place at or close to slow spreading ridge, whereas the second serpentinization is related to bending fault at trench zone when slab is subducted. In this context, effective participation of sediments is marked by high As concentrations in high grade subducted serpentinites. Thus, serpentinites act as sponges from ridge to their dehydration, incorporating great amount of fluid-mobile elements. They are a temporary reservoir and can efficiently transfer significant quantity of FME and sedimentary geochemical signature, from shallow depth to deeper depth in the mantle, until the antigorite breakdown.

## ACKNOWLEDGMENTS

The study was supported by PROCOPE grants and CNRS INSU programs. We thank Simone Pourtales, Olivier Bruguier and Jean-Luc Devidal for analytical assistance.

## REFERENCES

- Allen D.E. and Seyfried E. Jr., 2003, Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: An experimental study at 400°C, 500 bars, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67** (8), 1531-1542.
- Andreani M., Mével C., Boullier A.-M. and Escartin J., 2007, Dynamic control on serpentine crystallization in veins: constraints on hydration processes in oceanic peridotites, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, doi: 10.1029/2006GC001373.


- Auzende A.-L., Devouard B., Guillot S., Daniel I., Baronnet A. and Lardeaux J.-M., 2002, Serpentinities from Central Cuba: Petrology and HRTEM study, *European Journal of Mineralogy*, **14**, 905-914.
- Bebout G.E., Ryan J.G., Leeman W.P. and Bebout A.E., 1999, Fractionation of trace elements by subduction-zone metamorphism – effect of convergent-margin thermal evolution, *Earth and Planetary Science Letters*, **171**, 63-81.
- Bonatti E., Lawrence J.R., and Morandi N., 1984, Serpentinization of oceanic peridotites: temperature dependence of mineralogy and boron content, *Earth and Planetary Science Letters*, **70**, 88-94.
- Delacour A., Fröh-Green G.L., Frank M., Gutjahr M. and Kelley D.S., 2008, Sr- and Nd-isotope geochemistry of the Atlantis Massif (30°N, MAR): Implications for fluid fluxes and lithospheric heterogeneity, *Chemical Geology*, **254**, 19-35.
- Deschamps F., Guillot S., Godard M., Chauvel C., Andreani M. and Hattori K., 2009, In situ characterization of serpentinites from forearc mantle wedges: Timing of serpentinization and behavior of fluid-mobile elements in subduction zones, *Chemical Geology*, doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.10.002.
- Dobson D.P., Meredith P.G. and Boon S.A., 2002, Simulation of subduction zone seismicity by dehydration of serpentine, *Science*, **298**, 1407-1410.
- Evans B.W., 1977, Metamorphism of Alpine peridotite and serpentinite, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **5**, 397-447.
- Hattori K.H. and Guillot S., 2007, Geochemical character of serpentinites associated with high- to ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Alps, Cuba, and the Himalayas: recycling of elements in subduction zones, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **8**, n° 9, doi: 10.1029/2007GC001594.
- Hattori K.H. and Guillot S., 2003, Volcanic fronts form as a consequence of serpentinite dehydration in the forearc mantle wedge, *Geology*, **31** (6), 525-528.
- Jiao W., Silver P.G., Fei Y. and Prewitt C.T., 2000, Do intermediate- and deep-focus earthquakes occur on preexisting weak zones? An examination of the Tonga subduction zone, *Journal of Geophysical Research*, **105**, 28,125-28,138.
- Kirby S.H., Engdahl E.R. and Denlinger R., 1996, Intermediate-depth intraslab earthquakes and arc volcanism as physical expressions of crustal and uppermost mantle metamorphism in subducting slabs, in *Subduction: Top to Bottom*, Geophys. Monogr. Ser., vol. 96, edited by G. E. Bebout et al., pp. 195–214, AGU, Washington, D.C.
- Krebs M., Maresch W.V., Schertl H.-P., Münker C., Baumann A., Draper G., Idleman B. and Trapp E., 2008, The dynamics of intra-oceanic subduction zones: A direct comparison between fossil petrological evidence (Rio San Juan Complex, Dominican Republic) and numerical simulation, *Lithos*, **103**, 106-137.
- Lee C.-T. A., Oka M., Luffi P. and Agranier A., 2008, Internal distribution of Li and B in serpentinites from the Feather River Ophiolite, California, based on laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **9**, doi: 10.1029/2008GC002078.
- Leeman W.P. and Sisson V.B., 1996, In: Grew E.S. and Anovitz L.M. (Eds), *Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 645-707.
- McDonough W.F. and Sun, S.-S., 1995, The composition of the Earth, *Chemical Geology*, **120**, 223-253.
- Mibe K., Fujii T. and Yasuda A., 1999, Control of the location of the volcanic front in island arcs by aqueous fluid connectivity in the mantle wedge, *Nature*, **401**, 259-262.
- Nedimović M.R., Bohnenstiehl D.R., Carbotte S.M., Canales J.P. and Dziak R.P., 2009, Faulting and hydration of the Juan de Fuca plate system, *Earth and Planetary Science Letters*, **284**, 94-102.
- Niu Y., 2004, Bulk-rock major and trace element compositions of abyssal peridotites: implications for mantle melting, melt extraction and post-melting processes beneath Mid-Ocean Ridges, *Journal of Petrology*, **45**, 2423-2458.
- Noll P.D. Jr., Newsom H.E., Leeman W.P. and Ryan J.G., 1996, The role of hydrothermal fluids in the production of subduction zone magmas: Evidence from siderophile and chalcophile trace elements and boron, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 587-611.
- Peacock S., 2001, Are the lower planes of double seismic zones caused by serpentine dehydration in subducting oceanic mantle?, *Geology*, **29**, 299-302.



- Perrillat J.-P., Daniel I., Koga K.T., Reynard B., Cardon H. and Crichton W.A., 2005, Kinetics of antigorite dehydration: a real-time X-ray diffraction study, *Earth and Planetary Science Letters*, **236**, 899-913.
- Ranero C., Villaseñor A., Morgan J.P. and Weinrebe W., 2005, Relationship between bend-faulting at trenches and intermediate-depth seismicity, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **6**, doi: 10.1029/2005GC000997.
- Rüpke L.H., Morgan J.P., Hort M. and Connolly J.A.D., 2002, Are the regional variations in Central American arc lavas due to differing basaltic versus peridotitic slab sources of fluids?, *Geology*, **30**, n° 11, 1035-1038.
- Ryan J.G., Morris J., Tera F., Leeman W.P. and Tsvetkov A., 1995, Cross-arc geochemical variations in the Kurile arc as a function of slab depth, *Science*, **270** (5236), 625-627.
- Salters V.J.M. and Stracke A., 2004, Composition of the depleted mantle, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **5** (5), doi: 10.1029/2003GC000597.
- Saumur B.-M., Hattori K.H. and Guillot S., 2010, Contrasting origins of serpentinites in a subduction complex, northern Dominican Republic, *GSA Bulletin, The Geological Society of America*, **122**, 292-304.
- Savage J.C., 1969, The mechanics of deep-focus faulting, *Tectonophysics*, **8**, 115-127.
- Scambelluri M., Müntener O., Ottolini L., Pettke T.T. and Vannucci R., 2004a, The fate of B, Cl and Li in the subducted oceanic mantle and in the antigorite breakdown fluids, *Earth and Planetary Science Letters*, **222**, 217-234.
- Scambelluri M., Fiebig J., Malaspina N., Müntener O. and Pettke T., 2004b, Serpentine subduction: Implications for fluid processes and trace-element recycling, *International Geology Review*, **46**, n° 7, 595-613.
- Scambelluri M., Bottazzi P., Trommsdorff V., Vannucci R., Hermann J., Gómez-Pugnaire M.T. and López-Sánchez Vizcaino V., 2001a, Incompatible element-rich fluids released by antigorite breakdown in deeply subducted mantle, *Earth and Planetary Science Letters*, **192**, 457-470.
- Scambelluri M., Rampone E. and Piccardo G.B., 2001b, Fluid and element cycling in subducted serpentinite: A trace-element study of the Erro-Tobbio high pressure ultramafites (Western Alps, NW Italy), *Journal of Petrology*, **42** (1), 55-67.
- Schmidt K., Koschinsky A., Garbe-Schönberg D., Carvalho (de) L.M. and Seifert R., 2007, Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and spatial investigation, *Chemical Geology*, **242**, 1-21.
- Schmidt M.W. and Poli S., 1998, Experimentally based water budget for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation, *Earth and Planetary Sciences Letters*, **163**, 361-379.
- Tenthorey E. and Hermann J., 2004, Composition of fluids during serpentinite breakdown in subduction zones: Evidence for limited boron mobility, *Geology*, **32** (10), 865-868.
- Ulmer P. and Trommsdorff V., 1995, Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism, *Science*, **268** (5212), 858-861.
- Vils F., Pelletier L., Kalt A., Müntener O. and Ludwig T., 2008, The lithium, boron and beryllium content of serpentinitized peridotites from ODP Leg 209 (Sites 1272A and 1274A): implications for lithium and boron budgets of oceanic lithosphere, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, 5475-5504.
- Wunder B. and Schreyer W., 1997, Antigorite: High-pressure stability in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (MSH), *Lithos*, **41**, 213-227.



# IV. CARACTÉRISATION GÉOCHIMIQUE *IN SITU* DES PHASES SERPENTINEUSES DU COIN MANTELLIQUE



*"On n'atteint pas toujours son objectif.  
Ce n'est pas une raison pour renoncer"*

*"On qualifie d'impossible les choses que  
l'on n'a pas vraiment envie de faire"*

Mike Horn

# Chapitre 4

## Caractérisation géochimique *in situ* des phases serpentineuses du coin mantellique

### IV.1.) Du comportement des éléments mobiles lors de leur incorporation dans les serpentines néoformées au niveau du coin mantellique.....p. 185

IV.1.a.) Problématique de l'étude .....p. 185

IV.1.b.) Stratégie et approche analytique de l'étude .....p. 189

### IV.2.) Article 3: "In situ characterization of serpentinites from forearc mantle wedges : Timing of serpentinization and behavior of fluid-mobile elements in subduction zones" .....p. 191

Abstract.....p. 192

1. Introduction .....p. 192

2. Geological setting and sample selection .....p. 193

3. Analytical techniques .....p. 195

3.1. *Whole rock trace element composition* .....p. 195

3.2. *Lead isotopes*.....p. 197

3.3. *Minerals characterization* .....p. 197

4. Results.....p. 204

4.1. *Whole rock trace element compositions* .....p. 204

4.2. *Lead isotopes compositions*.....p. 206

4.3. *Mineral trace element compositions* .....p. 206

5. Discussion .....p. 211

5.1. *Nature of peridotite protoliths and origin of hydrating fluids*...p. 211

5.2. *Preservation of trace element signature of primary minerals during serpentinization*.....p. 212

5.2.1. *Rare earth elements*.....p. 213

5.2.2. *Trace and minor elements*.....p. 213

5.3. *Sites of highly incompatible and fluid-mobile elements in subduction-related serpentinites* .....p. 214

5.3.1. *Arsenic and antimony*.....p. 214

5.3.2. *Light elements: lithium and boron* .....p. 215

5.3.3. *Uranium, thorium, and lead systematics* .....p. 215

5.3.4. *High field strength elements (Nb, Ta, Zr, Hf)*.....p. 216

5.4. *Incorporation of fluid-mobile elements in the Tso Moriri serpentinites: A two stage process* .....p. 217

5.5. *Himalayan serpentinites: Particular case of metasomatised mantle wedge?* .....p. 221

6. Conclusion .....p. 222

References .....p. 223

Appendix .....p. 229

Ce chapitre fait suite à une collaboration étroite et productive entre des chercheurs des Universités de Grenoble (LGCA ; F. Deschamps, S. Guillot, C. Chauvel), de Montpellier (Géosciences Montpellier ; M. Godard), d'Ottawa (K. Hattori) et de Lyon (M. Andreani). Il est axé autour de la publication suivante :

**“In situ characterization of serpentinites from forearc mantle wedges: Timing of serpentinitization and behavior of fluid-mobile elements in subduction zones”** par F. Deschamps, S. Guillot, M. Godard, C. Chauvel, M. Andreani et K. Hattori (publié dans *Chemical Geology* - doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.10.002).

Cette étude, comme la précédente, repose sur des données en éléments majeurs, traces et isotopies du plomb acquises au cours de ce travail de thèse sur roche totale, ainsi que des analyses d'éléments traces *in situ* sur des minéraux serpentineux.

---

### **IV.1.) Du comportement des éléments mobiles lors de leur incorporation dans les serpentines néoformées au niveau du coin mantellique**

#### **IV.1.a.) Problématique de l'étude**

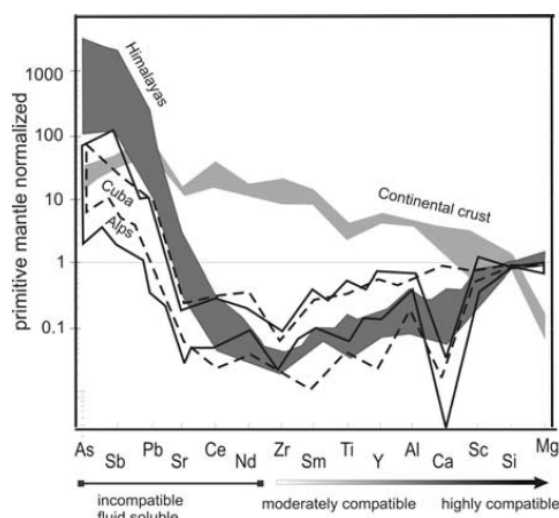
Il a été démontré dans le chapitre suivant que les phases serpentineuses pouvaient incorporer des quantités non négligeables d'éléments mobiles au sein de leur réseau cristallin. Qui plus est ces enrichissements sont capables d'expliquer le budget géochimique de la roche totale. Nous avons désormais une idée plus précise du comportement de ces éléments depuis leur incorporation en position abyssale et/ou à l'axe de la fosse jusqu'à leur subduction une fois incorporée au sein des phases serpentineuses. Toutefois nous avons aussi pu réfléchir en partie sur le comportement de ces éléments lors de leur incorporation au sein du coin mantellique durant son hydratation par les fluides relâchés depuis la plaque subduite. Néanmoins, l'échantillonnage de serpentinites provenant du coin mantellique n'est pas une chose aisée car elles sont très souvent associées avec des serpentinites abyssales lors de leur remontée au sein du chenal de serpentinites. Des serpentinites du coin mantellique remontées par de grandes failles transformantes (Saumur *et al.*, 2010) ont aussi été récupérées mais en quantité insuffisante pour une étude systématique.



Pour comprendre le comportement des éléments mobiles lors de la serpentinisation du coin mantellique, nous avons préféré privilégier une étude sur des serpentinites provenant de la zone de suture de l'Indus-Tsangpo en Himalaya. Et ce pour de multiples raisons.

(1) La première raison est que ces serpentinites ont fait l'objet de nombreuses études et que de ce fait leur contexte de formation et leurs caractéristiques géochimiques sur roche totale sont parfaitement contraints (cf [Chapitre II, partie B](#) ; [Guillot \*et al.\*, 2000, 2001](#) ; [Hattori \*et al.\*, 2005](#) ; [Hattori & Guillot, 2007](#)).

(2) La deuxième raison est d'ordre environnemental ; nous avons vu que les serpentinites provenant du Tso Morari présentent des concentrations élevées en éléments mobiles, notamment en Arsenic et en Antimoine ([Hattori & Guillot, 2007](#)), pouvant culminer à près de 100 ppm soit entre 100 et 1000 fois les concentrations classiques observées dans le manteau primitif ([Fig. IV.1](#) ; [McDonough & Sun, 1995](#)).

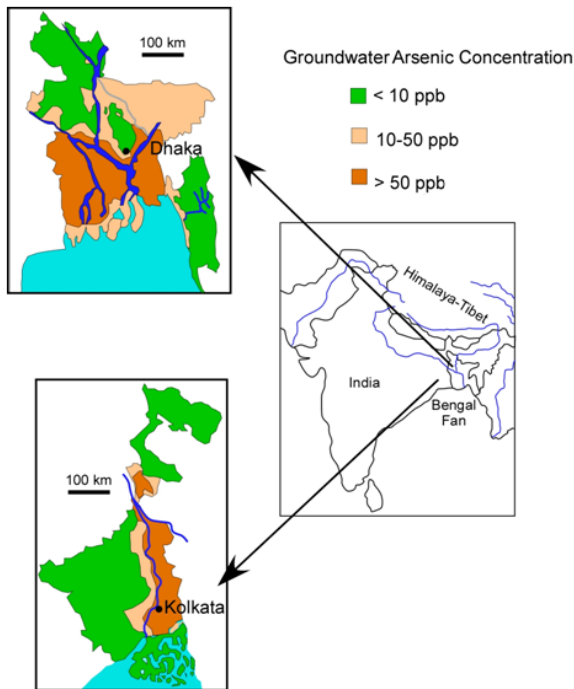


**Figure IV.1:** Concentrations normalisées d'éléments mobiles et non mobiles dans les fluides, mesurés dans des serpentinites provenant du Tso Morari (Himalaya ; champ gris foncé) et comparé aux concentrations obtenues sur des serpentinites cubaines et alpines (champs blancs). Le champ moyen de la croûte continentale est reporté à titre de comparaison (champ gris clair ; [Hattori & Guillot, 2007](#)).

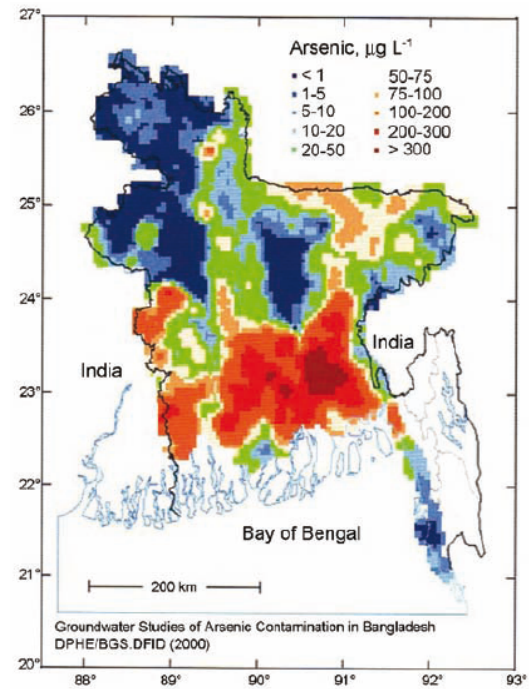
En parallèle, les eaux souterraines des grands deltas du sud-est asiatique se caractérisent par des concentrations très fortes en Arsenic (> 50 ppb ; [Figs IV.2 et IV.3](#) ; [Kinniburgh & Smedley, 2001](#) ; [Charlet & Polya, 2006](#) ; [Guillot & Charlet, 2007](#)). Cette forte pollution pose de graves problèmes sanitaires et un risque de santé publique majeur par empoisonnement ([Skinner, 2007](#)).

La distribution géographique de ces anomalies en arsenic dans les deltas du Gange-Brahmapoutre, du Mékong et de la rivière Rouge est relativement bien cartographiée de nos jours ([Figs IV.2 et IV.3](#)). Toutefois, la source de cette pollution en arsenic est encore inconnue, si ce n'est que l'on sait qu'elle est d'origine naturelle et non industrielle. Un postulat de départ est que cet élément est très soluble et peut être facilement mobilisé depuis sa source lors de processus d'altération puis transporté par solution dans l'eau, ou sous forme de particules suspendues après adsorption par des phases variées (Micas, phases riches en Mn), ou bien sous forme recombinaison avec des sulfures ou oxyhydroxydes de Fer ([Bagla \*et al.\*, 1996](#) ; [Bhattacharya \*et al.\*, 1997](#) ; [Nickson \*et al.\*, 2000, 2005](#) ; [Stüben \*et al.\*, 2003](#) ; [Dixit & Hering, 2003](#)).

(.../...)



**Figure IV.2:** Cartes de distribution de l'Arsenic dans les grands deltas du sud-est asiatique (Ouest Bengal et Bangladesh ; Charlet & Polya, 2006 ; Guillot & Charlet, 2007).

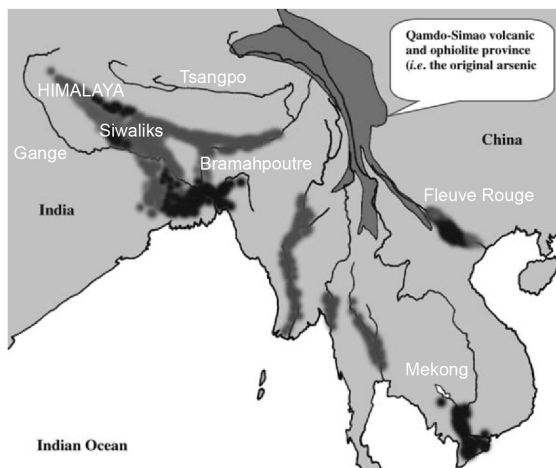


**Figure IV.3:** Concentrations actuelles en Arsenic dans les eaux souterraines au Bangladesh (Ernst, 2006 ; après Kinniburgh & Smedley, 2001).



**Figure IV.4:** Carte orographique du massif himalayen où ont été reportés les systèmes majeurs de drainage et les principaux ensembles géologiques (Guillot & Charlet, 2007). La zone du Tso Morari est soulignée par le cercle rouge.

Il est accepté que cette pollution en arsenic trouve sa source dans les millions de tonnes de sédiments qui s'accumulent chaque année dans les deltas du sud est asiatique. Ces sédiments sont charriés par les cinq principaux fleuves (Indus, Gange, Brahmapoutre, fleuve Rouge et Mékong) qui prennent leur source de part et d'autre de la chaîne himalayenne (Singh *et al.*, 2002 ; Garzanti *et al.*, 2004, 2005 ; Clift, 2006 ; Fig. IV.4). La disposition géographique du système de drainage amène à penser que la source d'arsenic est à rechercher dans l'érosion des roches constitutives de la chaîne himalayenne (Fig. IV.5).



**Figure IV.5:** Carte générale de localisation des anomalies en Arsenic dans le sud est asiatique (Stanger, 2005). La répartition de ces anomalies suggère que leurs sources prennent naissance dans l'est du Tibet.

Trois grands ensembles géologiques peuvent être individualisés au sein de la chaîne himalayenne (Guillot *et al.*, 2003).

(1) L'Himalaya central essentiellement constitué de roches cristallines. La plupart des roches continentales, exception faite des charbons et argiles, présentent de faibles concentrations en arsenic (< 2ppm ; Smedley & Kinniburgh, 2002). Ces roches peuvent difficilement expliquer les fortes concentrations observées dans les rivières et deltas du sud est asiatique. Toutefois il a été observé, au niveau d'accidents majeurs,

de nombreuses sources d'eaux chaudes (ou *tatapani*) susceptibles de concentrer l'arsenic comme cela a été observé en Nouvelle Zélande (Horton *et al.*, 2001).

(2) L'avant pays himalayen ou Siwaliks essentiellement constitué de sédiments détritiques provenant du démantèlement des hauts reliefs himalayens et ce depuis le Miocène. Ce cordon sédimentaire déposé le long de la plaine Indo-gangétique constitue une importante série déritique épaisse de plus de 4 km sur une longueur de près de 2000 km (e.g. Mugnier *et al.*, 2004). Certains auteurs ont proposé que ces séries sédimentaires étaient une source potentielle en arsenic (Battacharya *et al.*, 2003), notamment de par les argiles qu'elles contiennent (Shrestha *et al.*, 2004 ; Anonymous, 2004 ; Nickson *et al.*, 2005). Cependant si il est admis qu'à l'heure actuelle, les sédiments des Siwaliks proviennent des hauts reliefs himalayens (France-Lanord *et al.*, 1993 ; Derry *et al.*, 1996), la situation était différente au cours du Miocène (Yin, 2006). Il semblerait en effet que les grandes rivières drainaient alors plus efficacement les zones internes de la chaîne. Ainsi, les séries sédimentaires des Siwaliks ne seraient qu'une source secondaire d'arsenic. Les fortes anomalies en arsenic sont donc à rechercher plus au nord, au niveau de la zone de suture (cf chapitre II, partie B).

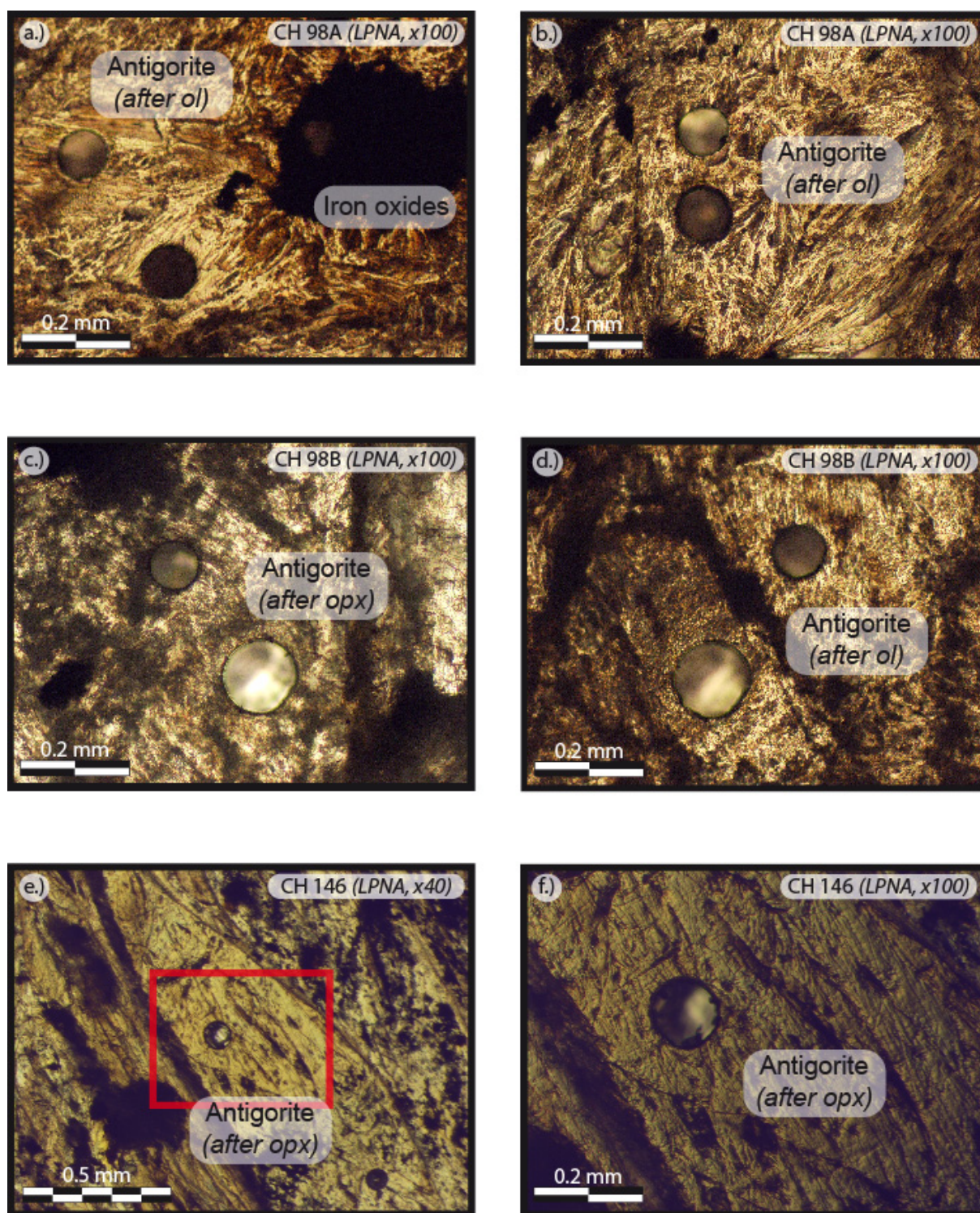
(3) La zone de suture au nord marque l'ancienne marge active ; elle est principalement constituée de roches calco-alcalines et ophiolitiques (basaltes, gabbros et serpentinites). Des travaux antérieurs ont démontré que les serpentinites ophiolitiques de la zone de suture de l'Indus Tsangpo montraient des concentrations importantes en arsenic (> 100 ppm) et antimoine (Hattori & Guillot, 2003, 2007 ; Hattori *et al.*, 2005). De tels enrichissements en éléments chalcophiles ont déjà été observés dans d'autres massifs ophiolitiques (Algérie, Bounessah & Atkin, 2003). Sur la base de ces observations, Stanger (2005) a proposé que les contaminations en Arsenic dans les deltas du Mékong et du fleuve Rouge puissent s'expliquer par le lessivage des volcanites et ophiolites de la province Qamdo-Simao (Fig. IV.5). Concernant le Bramahpoutre, Guillot & Charlet (2007) proposent que les ophiolites de la zone de suture de l'Indus Tsangpo (sud Tibet et Ladakh), suite à leur érosion et lessivage, soient à l'origine des pollutions observables en As. Quant au Gange, qui ne traverse aucune zone ophiolitique depuis sa source, les forts enrichissements en Arsenic qu'il présente pourraient être acquis lors de son passage dans les séries sédimentaires des Siwaliks

### III.1.b.) Stratégie et approche analytique de l'étude

Afin de mieux cerner le comportement des éléments mobiles lors de l'hydratation du coin mantellique par les fluides relâchés depuis le *slab*, nous avons utilisé différents outils géochimiques. La première question à résoudre concernait la nature des fluides percolant. Pour ce faire nous avons mesuré les isotopes du Plomb des serpentinites du Tso Morari afin d'identifier la source et l'origine de ces fluides. Puis nous avons appliqué le même protocole d'étude déjà utilisé sur les serpentinites cubaines et dominicaines ; à savoir une étude des éléments traces sur roche totale et *in situ* en utilisant un même HR-ICP-MS.

Trois échantillons représentatifs ont été sélectionnés ; ils présentent tous une minéralogie dominée par des lattes d'antigorite. Fortement cisailés et finement cristallisés, il a été difficile voire impossible d'analyser des minéraux serpentiniteux solitaires. Nous avons donc analysé des zones qui nous paraissaient homogènes et présentant peu de grains d'oxydes (Fig. IV.6). En parallèle des oxydes de taille suffisamment importante ont aussi été analysés (Fig. IV.6.a.). Le but étant de déterminer la phase porteuse de ces enrichissements en As et Sb au sein des serpentinites. L'ensemble des résultats et conclusions est reporté dans la publication suivante. Le détail du protocole analytique est reporté en annexe.





**Figure IV.6:** Microphotographies de lames épaisses.

a.) et b.) Photographies de l'échantillon CH 98A en LPNA sous un grossissement x 100 montrant la texture non-pseudomorphique faite de lattes d'antigorites (après olivine). Les cratères d'ablation laser sont visibles dans les zones homogènes serpentineuses et un oxyde.

c.) et d.) Photographies de l'échantillon CH 98B en LPNA sous un grossissement x 100 montrant des cratères d'ablation laser (77 et 122  $\mu\text{m}$ ) dans des lattes d'antigorite formées après olivine et orthopyroxène.

e.) et f.) Photographies de l'échantillon CH 146B en LPNA sous un grossissement x 40 et x 100 (correspondant au rectangle rouge en e.), respectivement, montrant en détail une zone jugée homogène et adéquate pour une mesure *in situ* dans de l'antigorite formée après orthopyroxène.



**IV.2.) Article 3 - Published in *Chemical Geology***

(doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.10.002)

**In situ characterization of serpentinites from forearc mantle  
wedges: Timing of serpentinization and behavior of fluid-mobile  
elements in subduction zones**

Fabien DESCHAMPS<sup>(1)</sup>, Stéphane GUILLOT<sup>(1)</sup>, Marguerite GODARD<sup>(2)</sup>, Catherine  
CHAUVEL<sup>(1)</sup>, Muriel ANDREANI<sup>(3)</sup>, Kéiko HATTORI<sup>(4)</sup>

<sup>(1)</sup> Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, OSUG, Université Grenoble I, 1381  
rue de la Piscine, 38400 Grenoble Cedex 09, France

<sup>(2)</sup> Laboratoire de Géosciences, ISTEEM (UMR 5243), Université Montpellier II, Place E.  
Bataillon, 34095 Montpellier, France

<sup>(3)</sup> Laboratoire de Sciences de la Terre (UMR 5570), Université Claude Bernard Lyon I, 2 rue  
Raphaël Dubois, 69622 Villeurbanne, France

<sup>(4)</sup> Department of Earth Sciences, University of Ottawa, 140 Louis Pasteur, Ottawa, Ontario,  
K1N 6N5, Canada

### ABSTRACT

The Tso Morari serpentinites in the Ladakh area, northwest Himalaya, originated from the forearc mantle overlying the northward subducting Neo-Tethys lithosphere and the margin of the Indian continent. The serpentinites are characterized by high concentration of fluid-mobile elements (FME: As, Sb, B, Li, and U) compared to ophiolitic or abyssal serpentinites. The Pb isotopic compositions of serpentinites show influence of the subducted Indian continental lithosphere. Trace element concentrations of antigorite determined *in situ* with Laser Ablation High Resolution Inductively Coupled Mass Spectrometer (LA-HR-ICP-MS) show high contents of FME including Pb, in contrast to the spatially associated iron oxides. Rare earth elements (REE) and compatible elements, such as Sc and Co, remained immobile during the hydration, allowing the identification of the primary minerals (olivine or orthopyroxene) from which serpentine formed. Serpentinized olivine displays higher Sb and As concentrations (up to 1000 x PM) than serpentinized orthopyroxenes that are enriched in Pb, Cs and Li (2 to up to 10 x PM).

We propose that the observed FME distribution in two types of serpentine reflect the differential incorporation of FME during the downward movement of the serpentinite along the subduction plane. At temperature lower than 400°C, at shallow depths, olivine is preferentially serpentinized and incorporates elements that are fluid soluble at low temperatures, such as Sb and As. Above 400°C, orthopyroxene is hydrated and incorporates Pb, Cs, Li and possibly Ba. Boron and U are incorporated in both types of serpentine suggesting that they are released from slabs at temperatures around 300-400°C. The serpentine acts as a sink for water, but also for FME and transports them to deeper and hotter levels in the mantle, down to the isotherm 600-650°C where dehydration occurs.

**Keywords:** high-pressure serpentines; forearc mantle peridotites; subduction zones; hydrated mantle wedge; fluid-mobile elements recycling.

### 1. INTRODUCTION

The serpentinization of mantle peridotites is important in the element transfer from slabs to the mantle during subduction. During the last decade, several geophysical observations documented the occurrence of forearc mantle serpentinites in different locations (e.g., [Kamiya and Kobayashi, 2000](#); [Bostock et al., 2002](#); [Brocher et al., 2003](#); [Blakely et al., 2005](#); [Soyer and Unworth, 2006](#)). Serpentinites, which contains up to 13 wt.% of water and are stable up to ~650°C (down to ~150 km; [Wunder et al., 2001](#)), are an important reservoir for chemical recycling in subduction zones ([Ulmer and Trommsdorff,](#)

1995). Despite their low trace element concentrations, serpentinites are often enriched in some incompatible and fluid-mobile elements (FME Scambelluri et al., 2001, 2004; Hattori and Guillot, 2003, 2007; Tenthorey and Hermann, 2004; Savov et al., 2005a). In addition, FME, i.e. elements having high solubility in aqueous fluids (as defined by Leeman, 1996), such as As, Sb, Pb, and B are enriched in arc magmas (Ryan et al., 1995; Noll et al., 1996; Leeman, 1996), leading to a proposal that the deep dehydration of serpentinites is responsible for the geochemical signature of arc magmas (Scambelluri et al., 2001b, 2004; Hattori and Guillot, 2003). Yet, although it is widely accepted that serpentinites contain FME, little data is available on the distribution of trace elements in serpentinites, with the exception of As: Hattori et al. (2005) demonstrated that As is hosted as arsenate ( $\text{As}^{5+}$ ) by antigorite.

In order to better characterize the distribution of trace elements in serpentinites and evaluate the behavior of trace elements during serpentinization, we carried out an *in situ* trace element study, using a laser (LA)-high resolution (HR)-ICP-MS, of well-characterized serpentinites from the Tso Morari region (Ladakh area, northwest Himalaya; Guillot et al., 2000, 2001). We also conducted the first measurements of Pb isotope compositions to constrain the origin of our samples and the nature of the fluids that hydrated peridotites within the mantle wedge. We then discuss how the primary mineral composition affects the serpentine compositions, and the timing of the incorporation of FME in serpentine during their downward movement along the subduction plane.

## 2. GEOLOGICAL SETTING AND SAMPLE SELECTION

The Tertiary subduction complex of the eastern part of Ladakh area (northwest Himalaya, India) records the intra-oceanic subduction of the Tethyan oceanic lithosphere, the obduction of Nidar and Spontang oceanic arcs, and finally the subduction of the Indian continent margin beneath Eurasia at ~55 Ma (Guillot et al., 2003). Serpentinites along the Zildat normal fault are observed at the boundary between the eclogitic Tso Morari unit and the Indus suture zone; they occur as discontinuous lenses (~100x500m). Field observations show that serpentinites are intimately associated with retrograded eclogitic lenses of the Tso Morari unit and that serpentinites were exhumed together with eclogites after 50 Ma from a depth of ~100 km (O'Brien et al., 2001, de Sigoyer et al., 2004) to shallow crustal level due to low density and viscosity of serpentinites (Guillot et al., 2001). Previous work documented that the serpentinites associated with the ultra-high pressure (UHP) Tso Morari massif represent the forearc mantle peridotites hydrated by water released from the subducted Indian continental margin (see geological map in Guillot et al., 2001; Hattori and Guillot, 2007).

Sample	CH 98A	CH 98B	CH 146			
Whole rock chemical compositions (Hattori and Guillot, 2007)						
Mg	24.10	25.22	22.10			
Si	16.39	18.77	18.98			
Al	0.29	0.20	0.41			
Mg/Si	1.47	1.34	1.16			
Al/Si	0.02	0.01	0.02			
Enriched in fluid-mobile elements (As, Sb, Pb)						
High concentrations of Ir-type platinum group elements (PGE)						
High XCr in spinel (0.76-0.83)						
High 87Sr/86Sr (up to 0.730) and low 143Nd/144Nd						
Mineralogy (modified from Guillot et al., 2001; Hattori and Guillot, 2007)						
	antigorite metamorphic olivine minor late chrysotile (± lizardite) magnetite chromite magnesite	antigorite metamorphic olivine minor late chrysotile (± lizardite) magnetite chromite	antigorite talc minor late chrysotile calcite, Mg-calcite (veins) magnetite			
Microprobe analyses, average (this study)						
Number of analysis	Serpentine	Serpentine	Chromite	Serpentine	Magnetite	
	<i>n</i> = 6	<i>n</i> = 9	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 15	<i>n</i> = 2	
	SiO2	43.64	45.64	0.02	43.43	0.16
	TiO2	0.01	n.d.	0.04	0.01	0.01
	Al2O3	0.52	0.29	8.95	0.7	0.03
	Cr2O3	0.04	0.03	55.94	0.19	0.32
	MgO	37.51	38.59	7.51	37.615	2.10
	FeO	1.22	0.76	23.48	4.33	87.97
	MnO	0.04	0.02	0.96	0.09	0.20
	NiO	0.10	0.07	0.08	0.34	0.85
	CaO	0.16	0.01	0.01	0.13	0.01
	Na2O	0.09	0.01	n.d.	0.01	0.01
	K2O	0.10	0.01	n.d.	0.01	n.d.
	Total	83.43	85.43	96.99	86.85	91.648

**Table 1:** Summary of the main characteristics of Zildat's serpentinites (Tso Morari, Himalaya).

We selected ten samples that have been well characterized in terms of geological setting, petrology and bulk rock geochemistry (major and trace element, Nd and Sr isotopes; Guillot et al., 2001; Hattori and Guillot, 2007). Among these samples, we selected three representative samples (CH 98A, CH 98B, and CH 146) for in situ LA-HR-ICP-MS analyses. All samples have high MgO (36.65-41.82 wt.%), Cr (>2000 ppm) and Ni (>2000 ppm), and low Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.37-0.77 wt.%) contents. Al/Si values (0.01-0.021) are lower than the primitive mantle value, indicative of the protolith of refractory mantle peridotite that have undergone high degrees of partial melting (Table 1). CH 98A (Al/Si = 0.017; Mg/Si = 1.471) has a “dunitic” composition with very low Al, whereas CH 146 presents a more “harzburgitic”

signature ( $Al/Si = 0.021$ ;  $Mg/Si = 1.164$ ). These serpentinites contain mainly antigorite (a high temperature serpentine phase; [Evans, 1977](#); [Wunder et al., 2001](#)) and minor magnetite; they are moderately to intensely sheared. Antigorite locally forms blades, with dusty inclusions of magnetite. Presence of minor lizardite (rare veinlets), chrysotile, talc and chlorite was identified by powder X-ray diffraction ([Table 1](#)). Presence of the secondary olivine ( $Mg\# = 0.96-0.97$ ; CH 98A and B; [Hattori and Guillot, 2007](#)), containing inclusions of antigorite and magnetite, are in agreement with serpentine destabilization at high temperature ( $> 650^{\circ}C$ ; [Wunder et al., 2001](#)) during their exhumation with associated eclogites ([Guillot et al., 2001](#)) or the subduction of the serpentinites to a deep level below the stability field of antigorite.

### 3. ANALYTICAL TECHNIQUES

Part of each sample was crushed and reduced to powder in an agate ring mill. Whole rock major and trace elements compositions of studied samples are reported by [Hattori and Guillot \(2007\)](#). To avoid possible laboratory biases, additional whole rock trace element data were acquired on the same HR-ICP-MS on which in situ trace element compositions were obtained.

#### 3.1. Whole rock trace element composition

Trace element concentrations (Li, Cd, Co, Ni, Cu, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, Rare Earth Elements (REE), Hf, Ta, Pb, Th, U and W) were determined using a ThermoFinnigan Element2 High Resolution (HR-) ICP-MS at Géosciences Montpellier (University Montpellier 2, France). Most elements were measured in low-resolution mode ( $m/\Delta m \sim 400$ ), except Co, Ni, and Cu that were analyzed in medium resolution mode ( $m/\Delta m \sim 4000$ ) and As, measured in high resolution mode ( $m/\Delta m \sim 10000$ ). The analytical procedure is described in [Ionov et al. \(1992\)](#) and [Godard et al. \(2000\)](#). The method involves dissolution of 100 mg aliquots in an  $HF/HClO_4$  mixture and dilution of the solution by a factor ranging from 1000 to 4000 depending on the concentration of the elements. Indium and Bismuth were used as internal standards during ICP-MS measurements. Calibration solution used Merck multi-element standard solutions except for Nb and Ta. To avoid memory effects due to the introduction of concentrated Nb-Ta solutions in the instrument, Nb and Ta concentrations were determined by using, respectively, Zr and Hf as internal standards. This technique is similar to that described in [Jochum et al. \(1990\)](#) for the determination of Nb by spark-source mass spectrometry. The precision and accuracy of the HR-ICP-MS analyses were assessed by measuring as unknowns three rock standards: dunite DTS-1, peridotite JP-1 and serpentinite UBN. Our results show good agreement between obtained values and expected values for



Sample	CH 98A	1 $\sigma$ error	CH 98B	1 $\sigma$ error	CH 146	1 $\sigma$ error
Element (ppm)		<i>ppb</i>		<i>ppb</i>		<i>ppb</i>
Li	n.d.	n.d.	1.36	0.06	11.77	0.71
Co	110	4.67	119	7.20	91.8	4.20
Ni	2216	38.57	2649	87.47	1998	26.66
Cu	4.8	0.16	6.5	0.19	13.8	0.30
As	79.86	0.42	65.17	2.90	6.66	0.61
Rb	0.01	3.74	0.15	4.11	0.35	6.68
Sr	2.52	50.18	7.16	8.44	29.58	267.62
Y	0.220	1.79	0.303	5.31	0.329	3.97
Zr	0.100	2.77	n.d.	n.d.	0.350	6.87
Nb	0.430	41.79	0.578	7.90	0.027	0.26
Cd	0.01	0.004	0.01	0.009	0.02	0.010
Cs	0.026	0.69	0.090	1.17	0.559	2.97
Ba	0.153	10.95	0.722	24.89	5.092	97.51
La	0.0354	0.87	0.0656	0.55	0.0474	0.48
Ce	0.0656	0.95	0.1312	1.97	0.0894	3.46
Pr	0.0065	0.09	0.0135	0.32	0.0116	0.67
Nd	0.0282	0.38	0.0555	0.20	0.0551	4.19
Sm	0.0104	0.72	0.0166	1.09	0.0189	0.93
Eu	0.0040	0.30	0.0058	0.54	0.0144	0.23
Gd	0.0197	1.18	0.0306	0.74	0.0383	1.73
Tb	0.0040	0.13	0.0061	0.35	0.0076	0.15
Dy	0.0344	1.50	0.0474	2.46	0.0622	1.82
Ho	0.0078	0.23	0.0113	0.10	0.0138	0.48
Er	0.0242	0.74	0.0377	1.41	0.0432	2.10
Tm	0.0046	0.12	0.0059	0.36	0.0068	0.18
Yb	0.0354	1.58	0.0408	1.20	0.0500	0.49
Lu	0.0068	0.14	0.0071	0.23	0.0093	0.29
Hf	0.0050	0.17	0.0060	0.25	0.0139	1.28
Ta	0.0005	0.03	0.0015	0.01	0.0013	0.01
W	n.d.	n.d.	2.61	0.18	0.19	0.01
Pb	2.487	15.63	4.688	6.88	3.093	22.45
Th	0.002	0.16	0.015	1.13	0.019	0.29
U	1.279	22.47	1.689	13.29	0.311	4.36

**Table 2:** Whole rock trace element (HR-ICP-MS) concentrations (in ppm) and 1 $\sigma$  error (ppb) for Zildat's serpentinites (n.d. = not determined).

these international standards (Govindaraju, 1994; GEOREM <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/> - March 12th, 2009), and reproducibility is generally better than 1% at concentrations > 1 ppm; it is between 1 and 5% for concentrations of 10-1000 ppb, and between 5 and 10% for concentrations less than 10 ppb. Interference of Ba and LREE on MREE, and those of MREE on HREE and Hf and Ta are corrected following the method described in Ionov et al. (1992). To assess the analytical method, we determined the trace element concentrations of JP-1, which contains high Ba (9 ppm) and low Eu (3 ppb). The obtained values are 3.00 ppm Eu and 9.83 ppm Ba which is comparable to the accepted value confirming that the analytical method provides reliable data. Detection limits, procedural blanks and values obtained for the rock standards are reported in Appendix 1.

### 3.2. Lead isotopes

At the University of Ottawa, Pb isotope compositions were determined following a conventional procedure using a thermal ionization mass spectrometer (TIMS). Approximately 100 mg of serpentinite powders were rinsed several times in Milli-Q water in an ultrasonic bath before digestion in conc. HNO<sub>3</sub>-HBr. Lead was separated and purified using anion resin (BioRad AG1-X8 200-400 mesh) and eluted into a HBr solution. The total procedure blank of 60 to 80 pg was low compared to the amounts of Pb in the samples. Therefore, no blank correction was made to the measured Pb compositions. The isotopic compositions were measured in a static mode with a Thermo-Finnigan Triton multi-collector mass spectrometer at Carleton University in Ottawa. The measured values were corrected using mass fractionation values (< 0.1 %) obtained from NBS 981.

Because of the extremely low Pb concentrations of serpentinites, we duplicated some of our measurements using a more precise method. The separation and purification of Pb was done at LGCA (Grenoble, France) while the isotopic compositions were measured by MC-ICP-MS at Ecole Normale Supérieure (ENS) of Lyon (France). For Pb elution, we used anionic resin column with HBr ([Manhès et al., 1984](#)). Procedural blank was negligible (< 50pg; n = 2) relative to the amounts of Pb in samples and blank correction was not applied. Pb isotopic ratios were measured on a NU 500 MC-ICP-MS in static multi-collection mode, using the TI normalization described by [White et al. \(2000\)](#). NBS 981 was run as external standard every two samples, and used to correct Pb isotope ratios by sample-standard bracketing ([White et al., 2000](#); [Blichert-Toft et al., 2003](#)) with NBS 981 triple spike thermal ionization mass spectrometer (TIMS) values from [Galer and Abouchami \(1998\)](#).

No age corrections were applied to our samples because hydrated peridotites cannot be considered as a closed system for U, Th and Pb due to fluid circulation.

### 3.3. Minerals characterization

A Siemens D5000 X-ray diffractometer at LGIT (Grenoble, France) was used to characterize the mineralogy of bulk rock samples. Major element concentrations of minerals were determined on a Cameca SX 100 electron microprobe at the Laboratory Magma et Volcans (Clermont Ferrand, France). The operating condition was 15 kV accelerating voltage, sample current of 15 nA and counting time of 10s/element, except for Ni (20s). Standards used were albite (Na), forsterite (Mg), orthoclase (K), wollastonite (Ca and Si), MnTiO<sub>3</sub> (Ti and Mn), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cr), fayalite (Fe), olivine (Ni), and synthetic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al).

In situ trace element compositions were determined on 150 µm thick polished sections at Géosciences Montpellier (University Montpellier 2, France) with a ThermoFinnigan Element 2 HR-ICP-MS using a single collector double-focusing sector field

Sample	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \pm 2\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \pm 2\sigma$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \pm 2\sigma$
CH 35A (*)	18.1342	15.5984	37.8833
CH 98A (*)	18.1923	15.6012	37.9291
CH 98A Bis (*)	18.2317	15.6399	38.0699
CH 98B	18.2250 $\pm 09$	15.6235 $\pm 09$	38.0004 $\pm 27$
CH 98B Bis	18.2263 $\pm 11$	15.6221 $\pm 12$	38.0008 $\pm 52$
CH 98B (*)	18.2813	15.6439	37.8703
CH 146	18.2825 $\pm 08$	15.6257 $\pm 09$	38.1416 $\pm 33$
CH 146 (*)	18.2079	15.6073	38.0213
CH 187	18.2804 $\pm 06$	15.6302 $\pm 12$	38.0886 $\pm 30$
CH 187 (*)	18.2200	15.6142	37.9598
CH 422	18.6952 $\pm 13$	15.6748 $\pm 12$	38.3343 $\pm 38$
CH 422 Rep	18.5298 $\pm 08$	15.6604 $\pm 10$	38.2669 $\pm 28$
CH 422 (*)	18.5775	15.6400	38.1830
CH 423	18.4267 $\pm 13$	15.6530 $\pm 15$	38.2418 $\pm 38$
CH 423 (*)	18.3760	15.6178	38.1331
CH 430	18.8509 $\pm 12$	15.7136 $\pm 11$	38.8257 $\pm 30$
CH 432	18.6613 $\pm 29$	15.6698 $\pm 25$	38.3374 $\pm 68$
CH 433	18.7814 $\pm 13$	15.7076 $\pm 13$	38.7899 $\pm 45$
CH 433 (*)	18.8823	15.7338	38.8894
<b>MC-ICP-MS Standards</b>			
NBS 981			
Galer and Abouchami, 1998	16.9405	15.4963	36.7219
Average (n=11)	16.9395 $\pm 330$	15.4892 $\pm 174$	36.6968 $\pm 224$
Biais (ppm)	60	459	683

**Table 3:** Pb isotope compositions for Zildat's serpentinites. Errors are given at the  $2\sigma$  level. Samples annotated with an (\*) were determined using a TIMS at the University of Ottawa whereas others were determined on a MC-ICP-MS at ENS-Lyon.

Element XR (eXtended Range) coupled with laser ablation (LA) system, a Geolas (Microlas) automated platform housing a 193 nm Compex 102 laser from LambdaPhysik. Analyses were conducted using a modified ablation cell of ca. 30 cm<sup>3</sup>, which resulted in a shorter washout time and an improved sensitivity compared to the initial larger ablation cell. Ablation was conducted in a helium atmosphere, which enhances sensitivity and reduces inter-element fractionation (Gunther and Heinrich, 1999). The helium gas and particles from a sample were then mixed with argon gas before entering the plasma. Signals were acquired in Time Resolved Acquisition, devoting 2 mn for the blank and 1 mn for the measurement itself. The laser was fired using an energy density of 15 Jcm<sup>-2</sup> at a frequency of 7Hz and the beam size on the surface of samples are 77  $\mu\text{m}$  for sample CH 98A, and 122  $\mu\text{m}$  for samples CH 98B and CH 146. The size was larger than the grain size, but it was necessary to get good accuracy on our results. This resulted in a sensitivity of ~500 cps/ppm for B, ~2000 cps/ppm for Li, Ni, Ti, Zn, As and Cr, and ~18,000 cps/ppm for the other analyzed elements based on measurements on the NIST 612 certified reference material. Oxide formation was monitored by measuring the ThO/Th ratio, and was below 0.7 %. <sup>29</sup>Si was used as internal

(.../...)

Sample	CH 98A	CH 98A	CH 98A	CH 98A	CH 98A	CH 98A	CH 98B
Spot size	# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	# 6	# 7
Minerals	77 µm	77 µm	77 µm	77 µm	77 µm	77 µm	122 µm
Group	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine
Primary mineral	1	1	1	1	1	1	1
	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine
All element in ppm (except Si in wt.%)							
Li	b.d.l.	b.d.l.	0.21	0.31	0.78	0.48	0.36
B	85.0	73.6	54.1	67.3	83.8	91.2	139.8
Si (%)	41.5	43.1	43.4	44.0	44.8	45.1	45.6
Ca	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	47.0	156.0	33.8	705.8
Sc	4.0	3.4	3.4	2.6	5.5	5.4	2.2
Ti	19.7	15.1	15.4	14.4	25.1	26.9	11.7
V	12.3	10.9	9.7	8.0	31.4	9.7	4.9
Cr	1756	838.0	391.0	312.6	1510	888.0	774.7
Co	30.0	29.1	42.8	39.9	35.3	n.d.	64.2
Ni	733	669	1158	1145	985	1141	1931
Cu	3.2	0.5	3.1	1.6	6.5	4.3	16.2
Zn	12	12	16	14	13	9	15
As	26.17	23.40	18.49	20.97	25.68	32.53	54.63
Rb	b.d.l.	b.d.l.	0.029	0.040	0.029	0.045	0.069
Sr	0.197	0.039	0.247	26.140	0.116	0.115	2.445
Y	0.236	0.246	0.096	0.119	0.196	0.191	0.247
Zr	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.081	0.071	0.324	0.086
Nb	0.255	0.219	0.124	0.182	0.322	0.276	0.379
Sb	9.45	9.25	4.16	6.02	8.01	9.33	12.12
Cs	0.043	0.011	0.016	0.006	0.010	b.d.l.	0.049
Ba	0.083	0.035	0.101	0.014	0.089	0.084	0.933
La	0.0441	0.0293	0.0103	0.0174	0.0352	0.0216	0.0392
Ce	0.0643	0.0494	0.0356	0.0369	0.0605	0.053	0.0685
Pr	b.d.l.	0.0072	b.d.l.	b.d.l.	0.0063	n.d.	0.0085
Nd	0.0333	b.d.l.	b.d.l.	0.0243	b.d.l.	b.d.l.	0.0208
Sm	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.0069	0.0146	b.d.l.	b.d.l.
Eu	0.0096	n.d.	0.0060	b.d.l.	b.d.l.	0.0101	b.d.l.
Gd	n.d.	n.d.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.0106
Tb	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.0038
Dy	0.0252	0.0314	0.0156	b.d.l.	0.0334	0.0189	0.0352
Ho	0.0104	0.0091	0.0020	0.0015	0.0075	0.0072	0.0087
Er	0.0193	0.0126	b.d.l.	0.0067	0.0135	0.0120	0.0176
Tm	0.0054	0.0052	0.0032	b.d.l.	0.0033	0.0026	0.0050
Yb	0.0387	0.0376	b.d.l.	0.0137	0.0384	0.0273	0.0237
Lu	n.d.	n.d.	0.0106	0.0051	0.0054	0.0038	0.0045
Hf	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.0186	0.2810	0.1330	0.0015
Ta	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.0048	b.d.l.	b.d.l.	0.0004
Pb	0.166	0.051	0.276	0.125	0.518	0.158	0.461
Th	0.004	0.001	0.006	0.025	n.d.	0.007	b.d.l.
U	0.340	0.145	0.527	0.370	0.700	0.585	0.600

**Table 4:** Trace element analyses (HR-LA-ICP-MS) of serpentine minerals after olivine or pyroxene, and iron oxides from Zildat serpentinites. All elements are in ppm, except Si in wt.% (n.d. = not determined; b.d.l. = below detection limit).

Sample	CH 98B	CH 98B	CH 98B	CH 98B	CH 98B	CH 98B
Spot size	# 8	# 9	# 10	# 11	# 12	# 13
Minerals	122 µm	122 µm	122 µm	122 µm	122 µm	122 µm
Group	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine
Primary mineral	1	1	1	1	1	1
	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine
All element in ppm (except Si in wt.%)						
Li	0.18	b.d.l.	0.11	0.11	0.13	0.24
B	89.6	142.4	134.6	56.4	124.7	188.2
Si (%)	41.8	45.6	41.8	41.8	45.6	45.6
Ca	74.6	39.4	35.8	19.0	27.4	44.9
Sc	2.0	2.3	2.0	1.6	2.1	2.5
Ti	7.4	11.5	10.2	5.6	10.6	11.9
V	2.7	5.0	3.3	1.7	3.4	4.4
Cr	195.7	782.7	445.7	107.8	461.5	710.2
Co	20.0	32.5	22.1	21.1	21.7	46.7
Ni	420	1253	709	436	679	2180
Cu	2.4	9.4	5.8	1.8	5.5	18.8
Zn	11	12	11	13	13	10
As	19.40	54.92	39.27	11.08	36.00	75.88
Rb	b.d.l.	0.029	0.034	0.032	0.047	n.d.
Sr	0.652	0.137	0.129	0.024	0.103	0.256
Y	0.239	0.343	0.354	0.139	0.260	0.312
Zr	0.075	0.110	0.108	0.065	0.083	0.092
Nb	0.299	0.290	0.221	0.261	0.295	0.355
Sb	11.45	18.37	15.03	5.64	15.71	20.49
Cs	b.d.l.	0.021	0.007	b.d.l.	0.010	0.033
Ba	0.040	0.035	0.064	0.031	0.059	0.083
La	0.0457	0.0473	0.0973	0.0183	0.0441	0.0523
Ce	0.0874	0.1141	0.1129	0.0428	0.0925	0.0918
Pr	0.0062	0.0112	0.0121	0.0057	0.0088	0.0104
Nd	0.0330	0.0434	0.0501	0.0122	0.0470	0.0694
Sm	0.0184	0.0185	0.0408	n.d.	0.0109	0.0238
Eu	0.0046	0.0071	0.0067	0.0055	0.0061	n.d.
Gd	0.0228	0.0391	0.0405	0.0156	0.0286	0.0167
Tb	0.0045	0.0083	0.0065	0.0030	0.0047	0.0059
Dy	0.0287	0.0502	0.0617	0.0210	0.0364	0.0531
Ho	0.0055	0.0123	0.0102	0.0032	0.0099	0.0110
Er	0.0251	0.0357	0.0341	0.0122	0.0301	0.0239
Tm	b.d.l.	0.0052	0.0066	0.0026	0.0035	0.0038
Yb	0.0136	0.0255	0.0408	0.0128	0.0130	0.0320
Lu	0.0024	0.0028	0.0040	0.0019	0.0030	0.0031
Hf	b.d.l.	b.d.l.	0.0038	0.0016	0.0072	0.0035
Ta	0.0010	0.0016	0.0010	0.0015	b.d.l.	b.d.l.
Pb	0.389	0.403	0.294	0.389	0.552	1.070
Th	0.002	0.004	0.003	0.003	0.002	0.005
U	0.057	0.887	0.498	0.021	0.305	0.714

**Table 4:** Continued



Sample	CH 98B	CH 98B	CH 98B	CH 146	CH 146	CH 146	CH 146
Spot size	# 14	# 15	# 16	# 17	# 18	# 19	# 20
Minerals	122 µm	122 µm	122 µm	122 µm	122 µm	122 µm	122 µm
Group	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine
Primary mineral	2	2	2	2	2	2	2
	Pyroxene	Pyroxene	Pyroxene	Pyroxene	Pyroxene	Pyroxene	Pyroxene
All element in ppm (except Si in wt.%)							
Li	2.79	3.70	3.09	7.76	14.76	7.71	8.67
B	121.4	72.4	102.6	71.6	97.2	94.3	89.6
Si (%)	45.6	41.8	45.6	40.7	44.9	44.5	43.1
Ca	755.7	56.5	67.4	554.9	1265	614.9	751.1
Sc	9.3	13.9	8.0	8.0	8.4	9.5	9.8
Ti	29.3	14.9	11.3	111.1	96.1	116.7	112.8
V	0.5	0.3	0.9	32.0	29.9	36.1	36.4
Cr	82.2	161.9	134.6	861.9	3212	748.0	876.9
Co	150.3	158.4	131.3	109.7	183.1	120.6	129.6
Ni	3002	2728	2831	1052	991	631	606
Cu	10.7	1.4	5.7	10.4	4.9	3.5	3.9
Zn	40	48	37	25	24	25	23
As	22.73	3.97	19.04	6.54	6.04	7.04	7.13
Rb	0.094	0.043	0.037	0.078	0.092	0.063	0.071
Sr	2.100	0.178	0.225	1.830	3.840	1.980	2.080
Y	0.187	0.141	0.112	0.187	0.471	0.207	0.226
Zr	0.094	0.660	0.054	0.709	0.387	0.241	0.257
Nb	0.951	0.020	0.315	0.006	0.020	0.013	0.012
Sb	0.71	0.40	1.13	0.46	0.64	0.50	0.54
Cs	0.065	0.068	0.044	0.091	0.099	0.080	0.091
Ba	0.135	0.411	0.098	1.500	3.830	1.520	1.540
La	0.0189	0.0133	0.0095	b.d.l.	0.0086	b.d.l.	0.0039
Ce	0.0369	0.0162	n.d.	n.d.	0.0196	0.0410	0.0044
Pr	0.0039	0.0021	0.0093	b.d.l.	0.0019	0.0019	0.0015
Nd	0.0202	n.d.	b.d.l.	0.0072	0.0184	0.0416	0.0079
Sm	n.d.	b.d.l.	n.d.	b.d.l.	0.0182	b.d.l.	n.d.
Eu	0.0028	b.d.l.	0.0029	0.0073	0.0099	0.0105	0.0047
Gd	0.0085	0.0141	b.d.l.	b.d.l.	0.0404	0.0190	0.0209
Tb	0.0020	n.d.	n.d.	0.0021	0.0083	0.0047	0.0029
Dy	0.0138	0.0191	0.0131	0.0327	0.0714	0.0337	0.0360
Ho	0.0075	0.0102	0.0041	0.0076	0.0168	0.0083	0.0131
Er	0.0249	0.0312	0.0218	0.0316	0.0543	0.0308	0.0400
Tm	0.0094	0.0102	0.0080	0.0058	0.0120	0.0072	0.0078
Yb	0.1057	0.1582	0.0597	0.0477	0.0790	0.0531	n.d.
Lu	0.0167	0.0389	0.0181	0.0065	0.0180	0.0072	0.0082
Hf	0.0059	0.0018	n.d.	0.0123	0.0241	0.0153	0.0159
Ta	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Pb	0.600	0.475	0.584	0.345	0.501	5.620	0.302
Th	0.095	0.199	b.d.l.	0.004	0.001	0.002	0.001
U	0.314	0.051	0.235	0.004	0.113	0.002	0.001

**Table 4:** Continued

Sample	CH 146	CH 146	CH 146	CH 146	CH 146	CH 146
	# 21	# 22	# 23	# 24	# 25	# 26
Spot size	122 µm	122 µm	122 µm	122 µm	122 µm	122 µm
Minerals	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine
Group	2	2	2	2	2	2
Primary mineral	Pyroxene	Pyroxene	Pyroxene	Pyroxene	Pyroxene	Pyroxene
All element in ppm (except Si in wt.%)						
Li	15.14	16.75	17.85	12.91	12.97	9.25
B	96.1	58.1	73.2	58.3	60.7	48.8
Si (%)	43.7	43.9	43.4	41.4	41.6	43.2
Ca	825.7	840.1	1043	689.5	896.5	20846
Sc	7.7	11.3	10.0	10.1	8.7	3.0
Ti	85.7	110.7	126.9	112.0	112.1	32.4
V	30.9	45.2	44.5	38.5	38.1	12.6
Cr	1572	2312	3658	1384	1742	2007
Co	160.6	223.0	200.4	159.0	124.6	62.4
Ni	513	583	539	404	328	159
Cu	4.3	5.5	5.1	14.3	40.0	8.5
Zn	23	35	38	35	33	34
As	5.28	8.74	11.89	8.53	9.76	4.34
Rb	0.083	b.d.l.	0.107	0.113	0.078	0.085
Sr	3.480	4.230	4.290	2.750	3.630	28.480
Y	0.355	0.433	0.740	0.317	0.235	0.185
Zr	0.693	0.401	0.366	0.288	0.335	0.334
Nb	0.013	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Sb	0.52	0.64	0.90	0.71	0.79	0.17
Cs	0.084	0.090	0.155	0.164	0.138	0.194
Ba	3.590	4.240	3.610	2.680	3.910	2.110
La	0.0087	0.0052	0.0326	b.d.l.	b.d.l.	0.0251
Ce	0.0647	b.d.l.	0.0239	b.d.l.	0.0240	0.0251
Pr	0.0078	b.d.l.	0.0133	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Nd	0.0084	b.d.l.	0.0630	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Sm	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Eu	0.0095	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.0243	b.d.l.
Gd	0.0230	0.1210	0.0960	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Tb	0.0116	b.d.l.	0.0090	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Dy	0.0534	0.0600	0.1040	0.0550	0.0445	0.0233
Ho	0.0148	n.d.	0.0270	0.0093	0.0098	0.0119
Er	0.0407	0.0700	0.0900	0.0438	0.0291	0.0297
Tm	0.0095	0.0153	b.d.l.	b.d.l.	0.0082	b.d.l.
Yb	0.0611	0.0870	0.1160	0.0740	0.0430	0.0340
Lu	0.0113	0.0171	0.0254	0.0167	b.d.l.	b.d.l.
Hf	0.0276	b.d.l.	b.d.l.	0.0344	b.d.l.	0.0195
Ta	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Pb	0.343	0.500	0.510	0.304	0.253	0.316
Th	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
U	0.004	b.d.l.	b.d.l.	0.005	0.004	0.078

Table 4: Continued

Sample	CH 98B	CH 98B
Spot size	# 27	# 28
Minerals	122 µm Magnetite <i>with minor carbonates</i>	122 µm Magnetite
All element in ppm (except Si in wt.%)		
Li	b.d.l.	b.d.l.
B	0.3	0.1
Si (%)	0.03	0.03
Ca	14.9	1.5
Sc	0.1	0.005
Ti	12.5	0.8
V	23.2	1.7
Cr	11724	573.8
Co	37.5	3.4
Ni	260	61
Cu	0.2	0.03
Zn	122	10
As	0.59	0.33
Rb	0.076	0.002
Sr	0.025	0.004
Y	0.007	0.0004
Zr	0.015	0.001
Nb	0.014	0.001
Sb	0.02	0.01
Cs	0.005	0.0003
Ba	0.020	0.003
La	0.0010	0.0001
Ce	0.0043	n.d.
Pr	0.0001	0.0000
Nd	n.d.	n.d.
Sm	0.0019	b.d.l.
Eu	0.0033	b.d.l.
Gd	0.0019	b.d.l.
Tb	b.d.l.	0.00002
Dy	0.0011	0.00004
Ho	0.0002	0.00003
Er	0.0020	0.0001
Tm	n.d.	0.00002
Yb	0.0019	b.d.l.
Lu	0.0003	0.00002
Hf	0.0010	0.0034
Ta	0.0004	0.00004
Pb	0.156	0.010
Th	0.005	0.001
U	0.003	0.001

**Table 4:** Continued

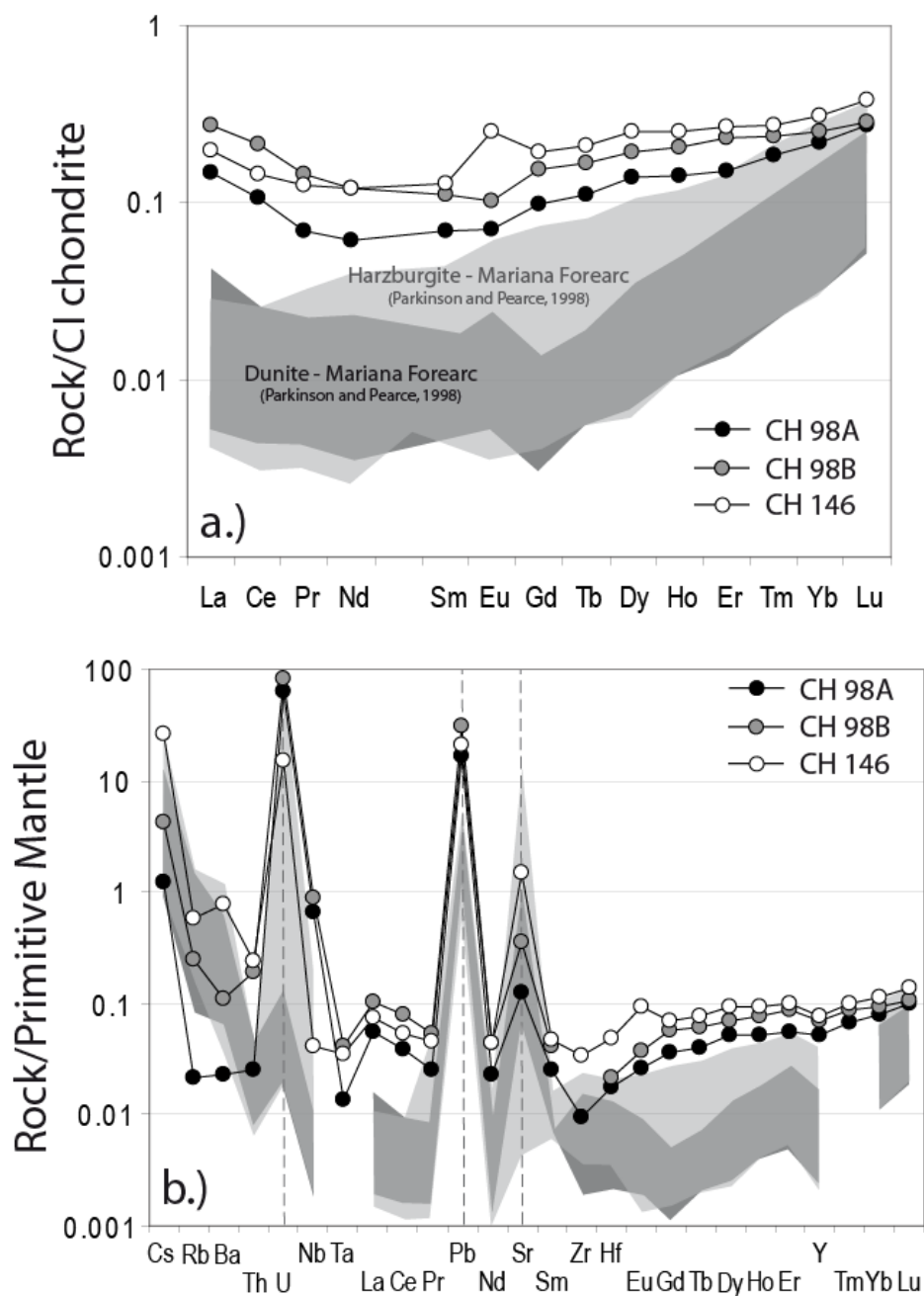
standard. Concentrations were calibrated against the NIST 612 rhyolitic glass using the values given in [Pearce et al. \(1997\)](#). Data were subsequently reduced using the GLITTER software ([Van Achterberg et al., 2001](#)) using the linear fit to ratio method. This typically resulted in a 5 to 10% precision (1sigma) for most analyses evaluated by repeated analyses of reference basalt BIR 1-G (supplementary dataset - [Appendix 2](#); preferred values from [Jochum et al., 2005, 2008](#)). Detection limits were below 0.05 ppm for all elements except Li, B, Ti, Cr, Ni, Zn and As (between 0.06 and 3 ppm). Note that we did a logical test ((Values -  $2\sigma$  error) > detection limit) to eliminate values too close from the detection limit.

Due to the thickness of our sections (~150  $\mu\text{m}$ ), the small grain size of serpentine, the thinness of individual crystals serpentine and the intense deformation of minerals, we were not able to distinguish the texture (mesh or bastite) of analyzed grains. Moreover, due to the large beam-size (up to 122  $\mu\text{m}$ ) it used to get a good signal, it was impossible to distinguish polymorphs of serpentine (mostly antigorite, but also minor lizardite and/or chrysotile). Antigorite commonly forms blades with numerous dusty inclusions of magnetite and other minor secondary phases (chlorite, calcite, chrysotile and lizardite). To minimize the contribution of other phases, we analyzed the clear areas with texture and characteristic blade shape of antigorite, in the limit of apparatus optical resolution. Despite low concentrations of most trace elements and the small grain size (less than 100  $\mu\text{m}$ ) of serpentine minerals, LA-HR-ICP-MS analyses yield a good reproducibility ([Table 4](#)).

## 4. RESULTS

### 4.1. Whole rock trace element compositions

Results of whole rock trace element analyses for Tso Morari serpentinites are reported in [Table 2](#). Rare earth elements (REE) normalized to C1-chondrite values ([McDonough and Sun, 1995](#)) show a concave upward pattern with slight enrichment in light REE (LREE) compared to middle REE ( $1.57 < \text{La}_N/\text{Sm}_N < 2.46$ ; N: normalized to CI-chondrite), and a stronger depletion in middle REE relative to heavy REE (HREE;  $0.45 < \text{Gd}_N/\text{Yb}_N < 0.62$ ) ([Fig. 1a](#)). All samples are LREE depleted relative to HREE ( $\text{La}_N/\text{Yb}_N \approx 0.65$ ) except for sample CH 98B ( $\text{La}_N/\text{Yb}_N \approx 1.1$ ). Samples CH 98A and CH 98B show a slight negative Eu anomaly ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* \approx 0.8$ ) whereas CH 146 is characterized by high Eu content ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* \approx 1.6$ ). Extended trace element patterns normalized to primitive mantle (PM) ([Fig. 1b](#)) are characterized by the enrichments in Th and alkali and alkali-earth elements, such as Cs, Rb, Ba and Sr, relative to neighboring REE as well as by strong U and Pb enrichments, up to ten times PM values of [McDonough and Sun \(1995\)](#). These spiked patterns are similar to those observed in forearc ([Savov et al., 2005](#)) and ophiolitic serpentinites ([Li and Lee, 2006](#)), although we note that the Tso Morari serpentinites are less REE depleted than Mariana forearc serpentinites ([Fig. 1a](#)).



**Figure 1:** a.) Chondrite-normalized whole rock REE patterns for studied serpentinites from Zildat (Tso Morari-Himalaya). Chondrite normalizing values were taken from [McDonough and Sun \(1995\)](#). Symbols are indicated in insert.  
b.) Primitive mantle-normalized spidergrams. Spidergrams are dominated by relative enrichment in Cs, Sr, U and Pb. Primitive mantle normalizing values were taken from [McDonough and Sun \(1995\)](#). Small symbols are for analyses from [Hattori and Guillot \(2007\)](#).  
In both diagrams, values from peridotites from the Izu-Bonin-Mariana forearc ([Parkinson and Pearce, 1998](#)) are shown in comparison.

Dunitic samples CH 98A and CH 98B show a significant enrichment in Nb with the weight ratios of Nb/Ta ranging from 385 to 860, whereas harzburgitic CH 146 show a moderate enrichment of Nb with the ratios of  $\approx 21$ , which is significantly higher than 17.8 for the ratio of primitive mantle ([McDonough and Sun, 1995](#)). They do not show a strong fractionation



between Zr and Hf ( $20 < \text{Zr/Hf} < 25.18$ ;  $\text{PM} = 37.10$ , [McDonough and Sun, 1995](#)). Finally, dunitic samples CH 98A and CH 98B are enriched in As ( $>65$  ppm), Ni (2300-2700 ppm), Co (110-120 ppm) and W (2.5 ppm) relative to harzburgitic sample CH 146 (As = 7 ppm; Ni = 2000 ppm; Co = 90 ppm; W = 0.2 ppm). In contrast, CH146 has higher Li contents (12 ppm) than CH 98A and CH 98B (1.4 ppm).

Overall, the new trace element data are consistent with the previous analyses of the same samples within the analytical uncertainty ([Hattori and Guillot, 2003, 2007](#)), although the new values are systematically lower for Ce, Sr, Y, Nb and Pb. Nevertheless, our results confirm the high concentrations of FME pointed out by [Hattori and Guillot \(2003\)](#), notably for As except in sample CH 98A (80 ppm - this study; 275 ppm - [Hattori and Guillot, 2007](#)). The sample was noted with a strong X-ray absorption spectrum or As K-edge compared to other samples ([Hattori et al., 2005](#)). Therefore, the difference in As concentration in CH 98A may be related to the different analytical methods used to determine this element or to its uneven distribution in the samples (e.g., high concentration in microphases).

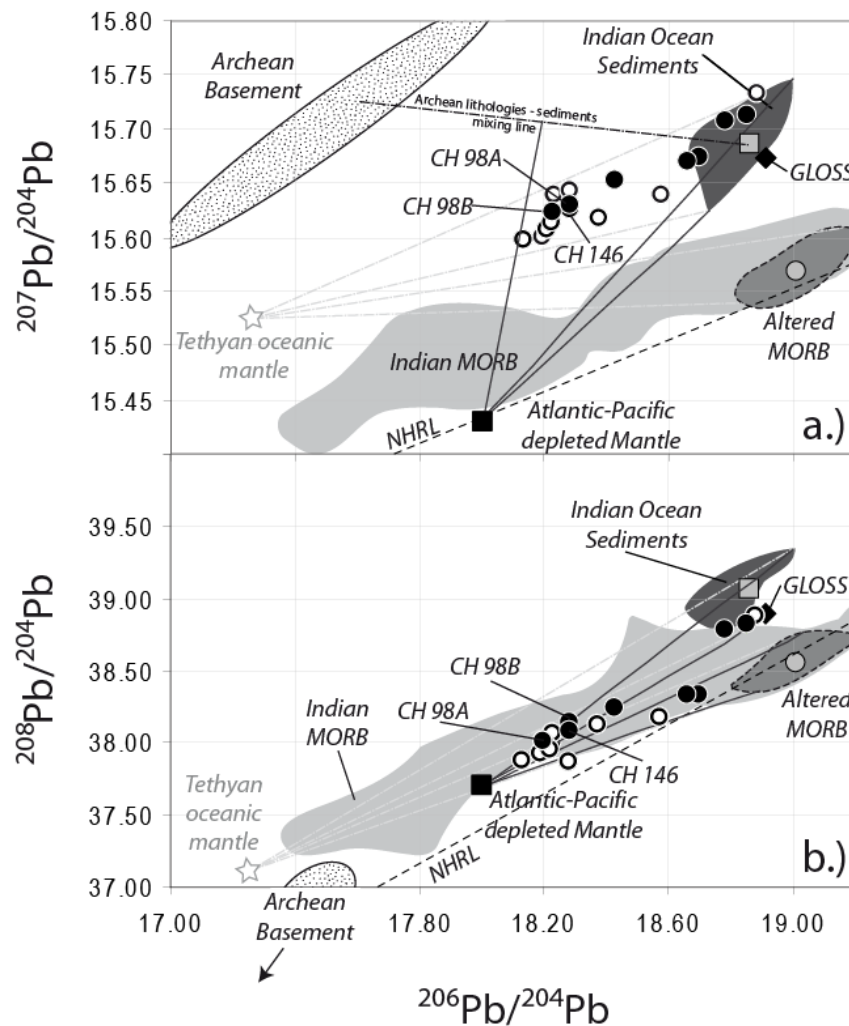
To summarize the results from this study and those published by [Hattori and Guillot \(2003, 2007\)](#), dunitic samples CH 98A and CH 98B display high Mg/Si ratios and are enriched in As (65-80 ppm), Sb (10 -12 ppm), U (1.28-1.69 ppm), and Nb (0.43-0.58 ppm) compared to “harzburgitic” sample CH 146 (7, 0.69, 0.311, and 0.027 ppm, respectively). On the other hand, CH 146 presents high enrichment in Sr (30 ppm), Li (12 ppm), Ba (5 ppm), and Cs (0.6 ppm). Some FME such as As, Sb, and U, which are soluble at low temperatures appear to be preferentially incorporated in serpentinites with an olivine-rich protolith. On the other hand, less incompatible FME, such as Li, Ba or Sr, are enriched in serpentinites originated from a harzburgitic protolith.

### 4.2. Lead isotopes compositions

Isotopic compositions of Pb are reported in Table 3 and plotted in [Fig. 2](#). The ratios of  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vary from 18.13 to 18.88, those of  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  from 15.60 to 15.73, and those of  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  from 37.87 to 38.89. All samples define a linear trend between a depleted mantle source and a radiogenic “sedimentary-type” component. The high values are close to the field defined by Indian Ocean sediments ([Ben Othman et al., 1989](#)).

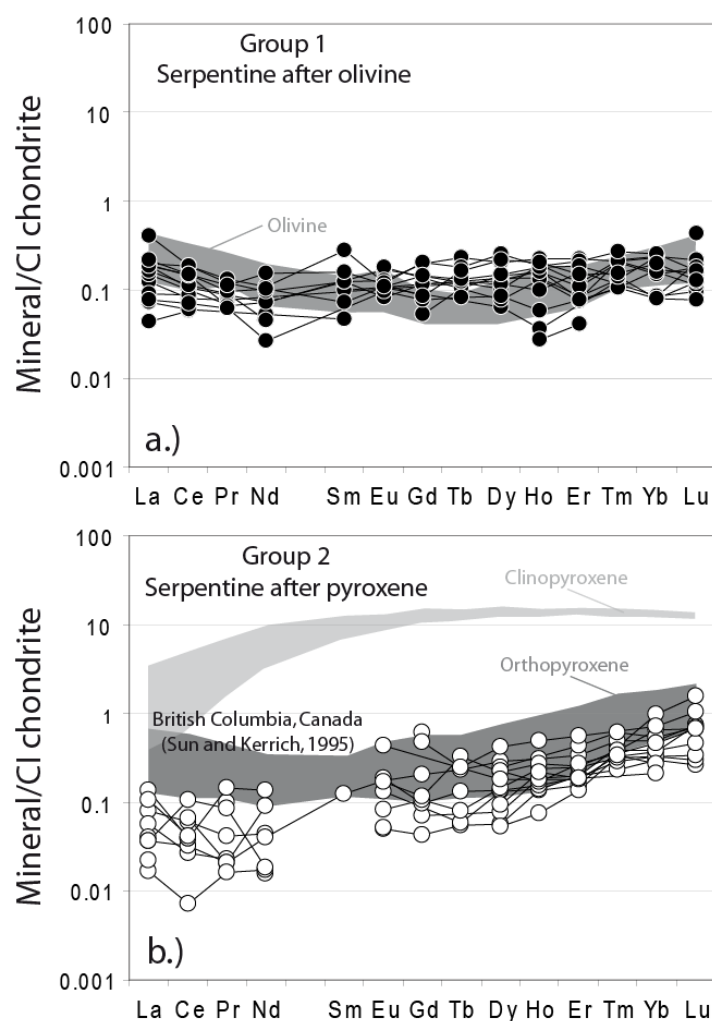
### 4.3. Mineral trace element compositions

X-ray diffraction patterns suggest that samples CH 98A and CH 98B predominantly consist of antigorite  $\pm$  lizardite, whereas sample CH 146 contains mainly antigorite + talc  $\pm$  chrysotile. Serpentine minerals from Tso Morari serpentinites are slightly enriched in MgO (33.85-38.59 wt.%; [Table 1](#)),  $\text{SiO}_2$  (42.64-45.64 wt.%), and strongly enriched in FeO(t) (up to (.../...))



**Figure 2:**  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (a) and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (b) vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  diagrams for Zildat serpentinites (Black and white circle are data from TIMS analysis (Ottawa) and black circle are data from MC-ICP-MS analysis (Grenoble-Lyon); see analytical methods); no age correction due to the open system. Published data by [Mahoney et al. \(1998, 2002\)](#) for Indian MORB and altered Pacific oceanic crust (average reported with a grey circle; [Mahoney et al., 1998](#)) are shown. Present day depleted mantle value for Atlantic and Pacific Ocean (black square; [Rehkämper and Hofmann, 1997](#)) and Northern Hemisphere Reference Line ([Hart, 1984](#)) are reported for comparison. Field and average composition (grey square) for Indian Ocean sediments are from [Ben Othman et al. \(1989\)](#), and average composition of global subducting sediments (GLOSS; black diamond) is from [Plank and Langmuir \(1998\)](#). Fields for Indian Archean basement are compiled from [Russel et al. \(1996\)](#) and [Chakrabarti and Basu \(2006\)](#). Lherzolite lens from Kohistan area representing pre arc Indian lithospheric mantle are from [Dhuime et al. \(2007\)](#). Mixing lines between depleted mantle (black curve) or pre Tethyan oceanic mantle (light grey and dotted curve) and altered MORB and Indian Ocean sediments are represented. Moreover, mixing (black curve) between depleted mantle and mixing line (dark and dotted line) between Archean lithologies and Indian Ocean sediments is also shown. Compositions of the end-members used for the calculations are the following: (a) Lherzolite lens:  $\text{Pb}=2.53$  ppm,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=17.26$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.523$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=37.104$  ([Dhuime et al., 2007](#)); (b) Depleted mantle (Atlantic and Pacific Ocean):  $\text{Pb}=0.0489$  ppm,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.43$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=37.7$  ([Rehkämper and Hofmann, 1997](#)); (c) less radiogenic Indian Ocean sediments:  $\text{Pb}=13.06$  ppm,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.738$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.624$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=38.867$ ; (d) more radiogenic Indian Ocean sediments:  $\text{Pb}=22.92$  ppm,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.985$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.745$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=39.26$  ([Ben Othman et al., 1989](#)); (e) less radiogenic altered MORB sample:  $\text{Pb}=0.1211$  ppm,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.928$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.545$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=38.398$ ; (f) more radiogenic altered MORB sample:  $\text{Pb}=0.7713$  ppm,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=19.187$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.596$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=38.721$  ([Mahoney et al., 1998](#)).

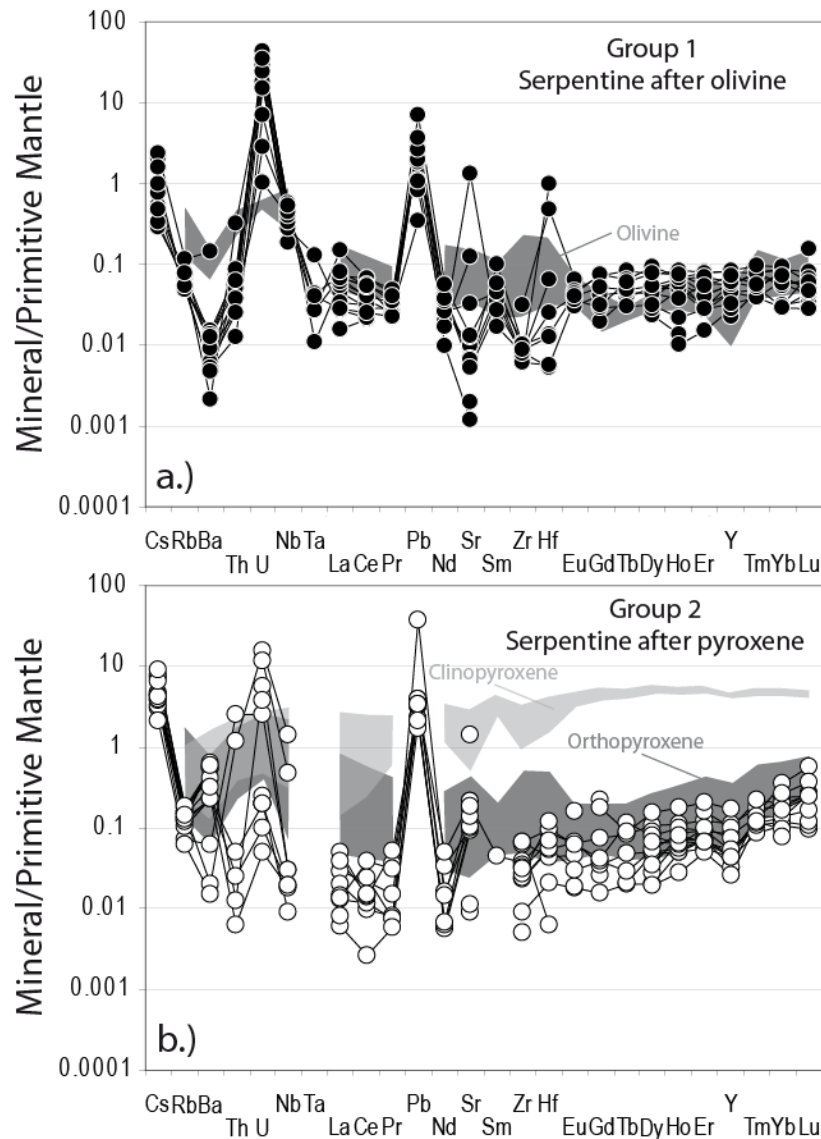
≈4 wt.%) compared to stoichiometric composition or serpentines minerals in abyssal peridotites (Moll et al., 2007). The high Si concentration of our antigorite is most likely attributed to the partial dehydration under high pressure (P) and temperature (T) as Wunder et al. (2001) demonstrated an increase in Si during the partial dehydration of antigorite at high P and T.



**Figure 3:** a.) Chondrite-normalized REE patterns for serpentine minerals after olivine (black circle - group 1) in Zildat serpentinites (CH 98A and CH 98B) analyzed by LA-HR-ICP-MS. Dark grey field are for olivine separates of ultramafic nodules from Cenozoic vents of southeastern British Columbia, Canada (Sun and Kerrich, 1995).  
 b.) Chondrite-normalized REE diagrams for serpentine minerals after pyroxene (white circle - group 2) in Zildat serpentinites (CH 98B and CH 146). Dark grey (orthopyroxene) and light grey (clinopyroxene) fields are from Sun and Kerrich (1995). Chondrite normalizing values for both diagrams were taken from McDonough and Sun (1995).

Trace element compositions for serpentine minerals and Fe-oxides are reported in Table 4. Despite low concentrations of most trace elements and the small grain size (less than 100  $\mu\text{m}$ ) of serpentine minerals, LA-HR-ICP-MS analyses yield a good reproducibility (Table 4). REE normalized to C1-chondrite show two different patterns (group 1 and 2; Fig.

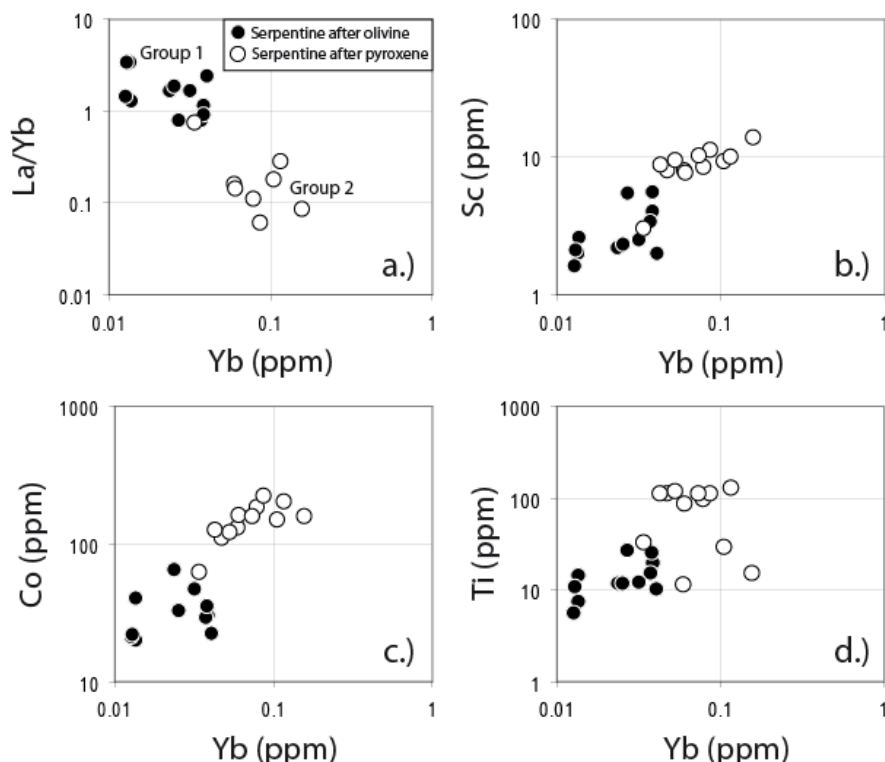
3), although all have similar major element compositions. Serpentine minerals from group 1 display flat REE patterns ( $\text{La/Yb}_{\text{N-average}}=1.17$ ) whereas serpentine minerals from group 2 show high HREE ( $\text{La/Yb}_{\text{N-average}}=0.149$ ). The groups 1 and 2 patterns resemble those of olivine and orthopyroxene, respectively, in peridotite xenoliths from southeastern British Columbia (Sun and Kerrich, 1995; Figs. 3a, b).



**Figure 4:** Primitive mantle normalized spidergrams for a.) serpentine minerals after olivine (black circle - group 1) and b.) pyroxene (white circle - group 2) in Zildat serpentinites analyzed by LA-HR-ICP-MS. Both spidergrams are dominated by U and Pb positive anomaly. Normalizing values were taken from McDonough and Sun (1995).

Groups 1 and 2 serpentines show similar trace element patterns on PM-normalized spidergrams (Figs. 4a, b). As already noticed for the whole rocks, both groups of serpentine display positive anomalies in U, Pb and Cs. Some analyses (e.g. # 4 and # 26; Table 4) show high Sr and Ca suggesting the presence of minor carbonate grains in the serpentine.

Group 1 serpentines contain high concentrations of Nb relative to Ta (Nb/Ta ranging from 37 to 1024; Nb 0.006- 0.95 ppm), and display a variation in Zr/Hf ratios that is not correlated with any other parameters (Fig. 4). Group 2 serpentines are characterized by high concentrations of Sc, Co, V, Zn, Cr, and Ti (Fig. 5).

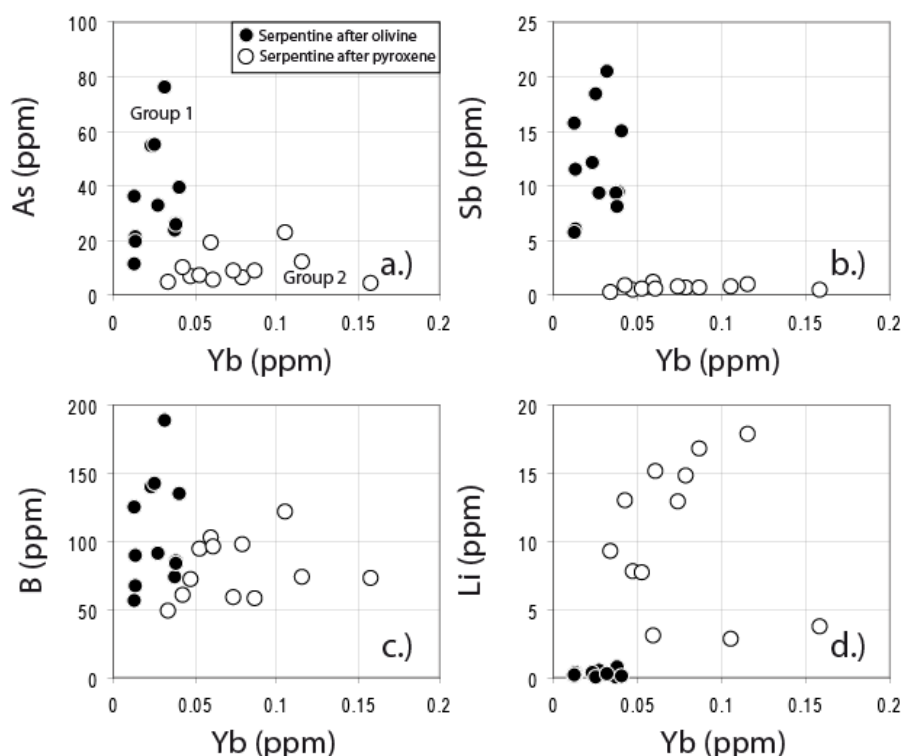


**Figure 5:** Plots of La/Yb ratios and various immobile trace elements (Sc, Co, and Ti) against Yb for serpentine minerals. Distinction of primary minerals - olivine (group 1) or pyroxene (group 2) - before serpentinization events is possible with such discriminating compatible elements and HREE. All concentrations are in ppm. Symbols used are shown in insert.

Fluid-mobile elements such as B (49-188.2 ppm), As (4-76 ppm), Sb (0.2-20.5 ppm), Li (0.1-17.9 ppm) and U (up to 0.9 ppm) are strongly enriched in both groups of serpentine (0.1 up to 1000 times PM values). The high FME content of serpentine minerals is consistent with whole rock analyses (this study, Hattori and Guillot, 2003, 2007). The in situ analyses reveal heterogeneous distribution of FME, and the enrichment appears related to primary mineral (Fig. 6) as already mentioned for the REE. Group 1 serpentines display higher concentrations of Sb (4.2-20.5 ppm in group 1; 0.40-1.13 ppm in group 2), As (11.1-75.9 ppm in group 1; 3.97-22.7 ppm in group 2), U and B than group 2. On the other hand, group 2 serpentines are enriched in Pb, Cs, Li, Ba and Sr (Table 4).

Iron oxides contain very low concentrations of REE and all lithophile elements, close to the detection limits, but high Pb contents (Table 4). The concentrations of As (0.33-0.59 ppm) and Sb (0.01-0.02 ppm) are higher than the PM values, while B and U are lower than the PM values. Lithium was not detected.





**Figure 6:** Plots of FME (As, Sb, B and Li) against Yb for serpentine minerals. Yb (HREE) is used to discriminate the primary minerals. Note that serpentine minerals after olivine (group 1) display higher contents in As and Sb, whereas serpentine minerals after pyroxene (group 2) are enriched in Li. Boron concentrations are nearly identical between serpentinized olivine and pyroxene (see text). All concentrations are in ppm. Symbols used are shown in insert.

## 5. DISCUSSION

### 5.1. Nature of peridotite protoliths and origin of hydrating fluids

To our knowledge, no Pb isotopic compositions have been reported yet on samples from the serpentinized mantle wedge. The Tso Moriri serpentinites show isotopic characteristics similar to island arc magmas in the area, reflecting interaction with fluids of sedimentary origin, in agreement with models of [Guillot et al. \(2001\)](#) and [Mahéo et al. \(2004\)](#). The Pb isotope compositions form a linear trend in the  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  diagram ([Fig. 2](#)) that can be attributed to three component mixing between a depleted mantle component ([Rehkämper and Hofmann, 1997](#)) and two radiogenic components released from subducted slab: sediments similar to present-day Indian Ocean sediments ([Ben Othman et al., 1989](#)), and altered MORB ([Mahoney et al., 1998](#)). However, these three sources do not account for the radiogenic  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios of our samples ([Fig. 2a](#)). A study by [Dhuime et al. \(2007\)](#) suggested that  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  in the Indian pre-arc lithospheric mantle (Neo-Tethys lithospheric mantle) was more radiogenic than the average depleted mantle values ([Rehkämper and Hofmann, 1997](#)). This suggestion is based on the analysis of a single

Iherzolite lens in the Jijal ultramafic-mafic complex of the Kohistan complex (N Pakistan). If we assume that the metasomatized mantle wedge is essentially made of radiogenic  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  Neo-Tethyan lithospheric mantle having a composition similar to that of the Jijal Iherzolite, our data plot along sediments and crustal mixing lines. The proposed interpretation is warranted because (1) the closure of the Neo-Tethys in the Ladakh-Zaskar area was suggested by [Mahéo et al. \(2004\)](#), and because (2) a forearc mantle wedge origin for the studied serpentinites was suggested by [Guillot et al. \(2001\)](#). Calculated mixing curves using the Jijal Iherzolite as the depleted end-member show a sedimentary input between 16 and 28% for most mafic samples. However, considering the unusually high Pb concentration of the Jijal Iherzolite (2.53 ppm; [Dhuime et al., 2007](#)), further work is required to confirm that such a rock represents the depleted mantle component.

Another possible source of radiogenic Pb is Archean continental rocks. On the basis of Nd and Sr isotopes, [Guillot et al. \(2001\)](#) and [Hattori and Guillot \(2007\)](#) suggested that serpentinites incorporated FME that were discharged from sediments derived from Archean rocks. Indeed, the subducted northern margin of the Indian continent was covered by shallow water sediments formed from Archean granitic rocks. Moreover, [Miller et al. \(1999\)](#) suggested from  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios that recycled continent-derived material contributed to potassic and ultrapotassic volcanic rocks in the SW Tibet. The Pb isotopic field for the Indian Archean basement ([Russell et al., 1996](#); [Chakrabarti and Basu, 2006](#)) is very unradiogenic in  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  but very radiogenic in  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ([Fig. 2a](#)). Concentrations of Pb in granitic rocks and sediments are high compared to those of Pb in mantle peridotites and it is likely that Pb could overwhelm the isotopic signature of the protolith.

Serpentinites at the base of the mantle wedge are a temporary reservoir of water and FME coming from the slab and they transfer geochemical signatures from slab to mantle wedge, and later to arc magmas, during their downward movement as proposed by [Hattori and Guillot \(2003\)](#). The Pb isotopic compositions of the Tso-Morari serpentinites suggest that Pb was derived from a forearc mantle lithosphere, which was contaminated, probably in a forearc environment, by fluids sampling, to different extents, different components of slab. The two main sources of slab contaminant are the Indian oceanic sediments and sediments formed from an Archean basement, both sources being probably mixed on the Indian margin before obduction.

### **5.2. Preservation of the trace element signature of primary minerals during serpentinization**

The studied serpentinites result from the hydration (up to 12 wt.%  $\text{H}_2\text{O}$ ) of dunitic to harzburgitic peridotites. They include serpentine minerals + magnetite  $\pm$  talc ( $\pm$  brucite). Geochemical studies of serpentinite have shown that, in spite of the mineralogical changes in

peridotites due to serpentinization, major elements are not significantly remobilized at the hand-sample scale with the exception of Ca (Miyashiro et al., 1969; Coleman and Keith, 1971; Komor et al., 1985; Mével, 2003). Whole rock studies of serpentinized abyssal peridotites also show little modification of their trace element composition during the early stages of serpentinization (rock-dominated serpentinization), except for some FME such as U or Sr (e.g. Niu, 2004; Paulick et al., 2006). Therefore, whole rock major and trace element compositions are helpful to determine the nature of the protolith of serpentinites in subduction zones (Chalot-Prat et al., 2003; Hattori and Guillot, 2007). In contrast, little is known about the redistribution of trace elements between secondary phases during serpentinization processes (Menzies et al., 1993; Mével, 2003).

Because our samples underwent significant deformation during exhumation, it was not possible every time to distinguish primary minerals based on textures, such as the pseudomorphic mesh and hourglass texture of olivine or bastite textures of orthopyroxene (Wicks and Whittaker, 1977; Dungan, 1979). Therefore 2 groups of serpentine minerals were distinguished on the basis of their chemical compositions (Section 4.3.).

### 5.2.1. Rare earth elements

The analyzed serpentines display two different normalized REE patterns (Fig. 3): a flat pattern with very low HREE, and a LREE depleted pattern with mildly depleted HREE. Flat patterns are comparable to those for olivine in mantle xenoliths from British Columbia (Sun and Kerrich, 1995; Figs. 3a, 4a). The second group display REE patterns similar to those of orthopyroxene from the same xenolith suite (Figs. 3b, 4b) and those of peridotites xenoliths in Lihir (Papua New Guinea; Grégoire et al., 2001). Although the two types are quite similar in appearance, we propose that these two groups correspond to two different primary minerals: olivine for group 1 and orthopyroxene for group 2. We did not find relic clinopyroxene in our samples, which is consistent with their highly refractory composition.

### 5.2.2. Trace and minor elements

The contents of Ti, Y, and other elements such as Sc and Co are also different between serpentines replacing olivines and orthopyroxenes. Group 2 serpentines are enriched in Sc, Co, V, Zn, Cr, Ti, and Y compared to group 1 serpentines (Figs. 4, 5). These elements are known to be preferentially incorporated into pyroxene. Only Ni is not consistent with this interpretation because olivine commonly contains high Ni in peridotites ( $\approx 3000$  ppm; Sato, 1977; Ishimaru and Arai, 2007) and our Group 1 serpentines contain low Ni (1030 ppm in average). In contrast, group 2 serpentines contain 300 to 3000 ppm of Ni, concentrations that are typical for orthopyroxenes (Wang et al., 2008). Incorporation of Ni into Fe-oxide during the alteration of olivine would explain the relatively low Ni content of serpentines formed after olivine and varying Ni contents in Fe-oxides. Consistently high concentrations of Ni in the bulk rock samples suggest that Ni is locally mobile.

Our results suggest that, at the mineral scale, most lithophile trace elements such as REE are not (or barely) remobilized during the serpentinization process, and trace elements can be used to characterize the primary phases of serpentines. We note however that some trace elements (e.g. Ni) can be redistributed locally between secondary phases (e.g., serpentines and iron oxides).

### 5.3. Sites of highly incompatible and fluid-mobile elements in subduction-related serpentinites

Although serpentinites are recognized as the reservoir of FME (Hattori and Guillot, 2003, 2007; Tenthorey and Hermann, 2004; Savov et al., 2005b; Li and Lee, 2006), the hosting phases have not been clearly identified. Magnetite is common in serpentinites and Fe-oxide is known to adsorb cations (Takahashi et al., 2004). Hattori et al. (2005) demonstrated that, despite the presence of micrometric ( $< 2 \mu\text{m}$ ) grains of arsenide and Ni-sulfide with high As (up to 0.25 wt.%, heazlewoodite), their contribution to the whole rock budget is too small to explain high concentrations of As in serpentinites.

Despite the large size of the laser beam, some large iron oxide grains were analyzed in this study (Table 4). In agreement with previous observations by Hattori et al. (2005), their REE and FME contents are too low for them to be considered as their host and to explain the whole rock compositions. In situ data acquired on chlorite from subducted serpentinites (Cuba and Dominican Republic; Deschamps et al., 2008) do not show particular enrichment in FME.

#### 5.3.1. Fluid-mobile elements: Arsenic and Antimony

Chalcophile elements, such as As and Sb, are moderately to highly enriched in serpentinites from supra-subduction zones (Hattori and Guillot, 2003, 2007; Savov et al., 2005a, 2007; De Hoog et al., 2008). However, compared to serpentinized peridotites from the Mariana forearc (average As = 0.355 ppm for ODP Site 780 and 0.73 ppm for ODP Site 779; Savov et al., 2005a) and from the Slovenska Bistrica ultramafic complex (average As = 3.43 ppm; De Hoog et al., 2008), serpentinites from Tso Moriri contain much higher concentrations of As (average  $\text{As}_{\text{whole rock}} = 51 \text{ ppm}$  and  $\text{As}_{\text{mineral}} = 22 \text{ ppm}$ ). Similar degrees of enrichment are observed for Sb (average  $\text{Sb}_{\text{mineral}} = 6 \text{ ppm}$ ) in serpentine in our samples compared to the bulk rock values published by Savov et al. (2005a) (average Sb = 0.019 ppm for Site 780 and 0.0359 ppm for Site 779) and by De Hoog et al. (2008) (average Sb = 0.0958). Hattori et al. (2005) and Hattori and Guillot (2007) attributed the high As and Sb concentrations of the Tso Moriri serpentinites to the composition of the subducted materials consisting in As-Sb rich marginal sediments and As-Sb depleted oceanic lithosphere. Another contributing factor is the different mineralogy of the protoliths. Serpentine that replaced olivine (group 1) show high concentrations of As (average 34 ppm) and Sb

(average 11 ppm) compared to serpentine that replaced orthopyroxene (group 2; 9.3 ppm As and 0.62 ppm Sb; [Fig. 6](#)). Samples that contain high concentrations of As and Sb may have contained high abundance of olivine.

### 5.3.2. Light elements: Lithium and Boron

Light elements are important tracers to evaluate element recycling in subduction zones. High concentrations of Li commonly occur in serpentinized peridotites ([Parkinson and Pearce, 1998](#); [Decitre et al., 2002](#); [Benton et al., 2004](#); [Savov et al., 2005](#); [Agranier et al., 2007](#); [Savov et al., 2007](#); [De Hoog et al., 2008](#)) and are consistent with the elevated Li content in seawater ([Li and Lee, 2006](#)). Lithium is preferentially enriched in group 2 serpentine, i.e. serpentinized orthopyroxene (2.8-17.9 ppm), whereas Li concentrations in group 1 serpentine are low (0.29 ppm on average). The concentrations of Li in serpentinized orthopyroxenes are similar to those reported for serpentinites from other supra-subduction zone settings (3.9 to 6.3 ppm from the ODP Leg 125, [Savov et al., 2005](#); 1.44 to 29 ppm from Pohorje Mts., [De Hoog et al., 2008](#)), but higher than those observed in ophiolitic serpentinites (0.08 to 3.09 ppm, Feather River Ophiolite, [Agranier et al., 2007](#)). Recently, [Vils et al. \(2008\)](#) showed that Li contents of serpentine replacing olivine and orthopyroxene are comparable to those of the depleted mantle (0.7 ppm on average; [Salters and Stracke, 2004](#)). On the other hand, high concentrations of Li (10.3 ppm on average) in serpentine replacing orthopyroxene require substantial uptake of Li from fluids during the serpentinization.

The high concentrations of B (91 ppm for average of 26 samples) in whole rock of Tso Morari serpentinites are similar to those of forearc serpentinites reported from other locations ([Thompson and Melson, 1970](#); [Bonatti et al., 1984](#); [Benton et al., 2001](#); [Savov et al., 2005, 2007](#); [Wei et al., 2006](#)). Compared to the concentrations of olivine and orthopyroxene (up to 0.5 ppm) reported by [Vils et al. \(2008\)](#), serpentines from both groups display high B concentrations probably due to interactions with fluids. In contrast to Li, B concentrations are similar in serpentinized olivine (54.1-188.2 ppm) and orthopyroxene (49-121 ppm), although the latter are slightly low ([Fig. 6c](#)).

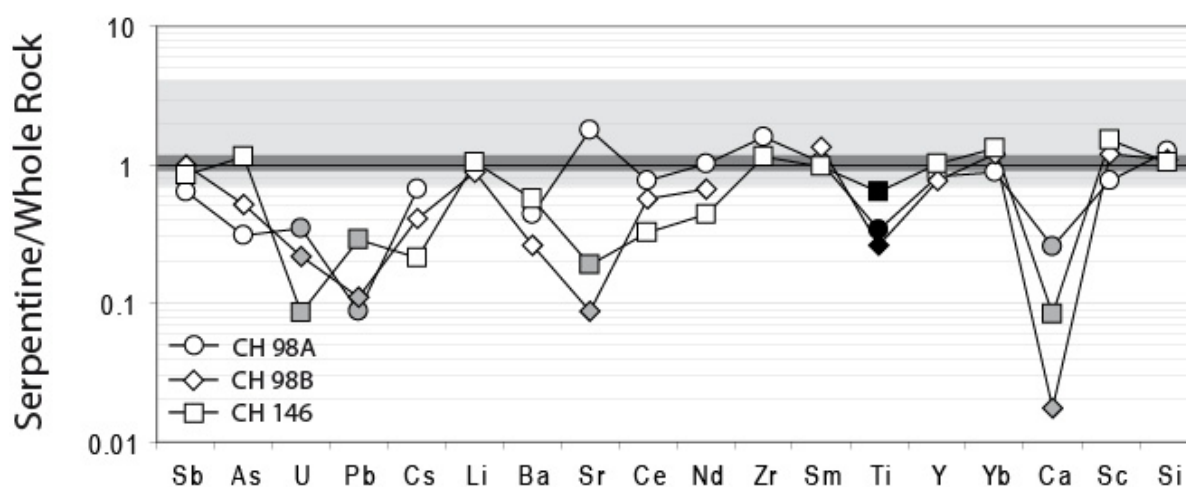
The average B contents in the Tso Morari serpentines (91 ppm; n = 26) are close to the values published for oceanic serpentinites (up to 139 ppm, [Vils et al., 2008](#)). The data confirm the observation of [Bonatti et al. \(1984\)](#) that large quantities of B (around 100 ppm) are incorporated in low-pressure serpentine polymorph. In contrast with Li, boron concentrations are independent of the primary mineralogy.

### 5.3.3. Uranium, Thorium, and Lead systematics

Primitive mantle normalized spidergrams for both groups of serpentine are characterized by positive U and Pb anomalies ([Fig. 4](#)) with no significant enrichment in Th. This is consistent with the soluble nature of U in fluids ([Bailey and Ragnarsdottir, 1994](#)). The



average element abundances in serpentine are normalized to the abundances of whole rock in Fig. 7 which indicates a significant deficit in U and Pb but also in Ca and Sr. These discrepancies, especially Ca and Sr, can be explained by the occurrence of carbonate to the whole rock budget (Table 1). Carbonates are known to host U (0.142-0.655 ppm, Olivier and Boyet, 2006; 2-4 ppm; Shen and Dunbar, 1995) and Pb (0.139-3.05 ppm, Olivier and Boyet, 2006; ≈9 ppm; Turekian and Wedepohl, 1961), but these concentrations are close to or higher than the values measured on serpentine minerals during this study (on average U = 0.27 and Pb = 0.6 ppm).

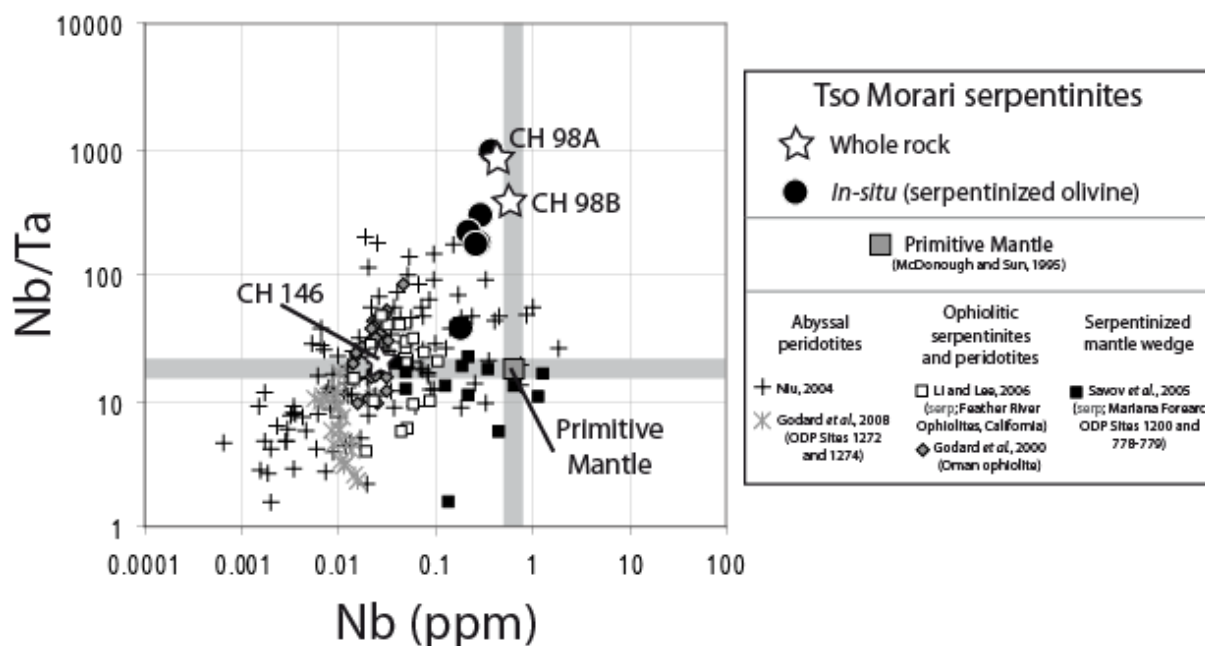


**Figure 7:** Average of selected trace element abundances of serpentine minerals normalized to the trace element abundances of whole rock. Normalizing whole rock values for Si, Ca, Ti and Sb are from Hattori and Guillot (2007, pers. com.). Black points correspond to deficit elements hosted by iron oxides, whereas grey points correspond to elements probably concentrated by secondary carbonates (Ca, Sr, Pb, and U). The grey field represents a variation of  $\pm 30\%$  relative to the whole rock.

#### 5.3.4. High field strength elements (Nb, Ta, Zr, and Hf)

We observed a strong fractionation of Nb (0.18 to 0.38 ppm) and Ta (0.0004 to 0.0048 ppm) showing Nb/Ta ratios ranging from 30 to 1000 in both in situ LA-HR-ICP-MS and whole rock analyses. Sample CH 146 has a Nb/Ta ratio similar to values of abyssal (Niu, 2004; Godard et al., 2008) and ophiolitic (Godard et al., 2000; Savov et al., 2005; Li and Lee, 2006) peridotites and serpentinites whereas the two dunitic serpentinites, CH 98A and CH 98B, display high Nb/Ta (Fig. 8). Such a strong fractionation of Nb and Ta is rare in mantle rocks (except when carbonatitic metasomatism occurred) although it has been reported in a few samples from a spinel peridotite xenoliths suite from Vitim (Siberia) by Ionov et al. (2005). Samples CH 98A and 98B contain metamorphic olivine and perhaps the crystallization of clinohumite has acted as a sink for HFSE and in particular for Nb (Garrido et al., 2005). Alternatively, Nb may have been incorporated in microphases such as magnetite ferrocolumbite ( $\text{Fe}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) and pyrochlore ( $(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$ ), which form in the

presence of Cl- F-enriched fluids. However, the latter two are common in pegmatites and volatile-rich crustal rocks and their occurrence has not been reported in mantle rocks. Although we did not identify such phases in our samples by thin section observation, further investigations using SEM and TEM techniques are presently carried out to find HFSE-rich microphases. The remaining possibility is the incorporation of HFSE in magnetite.



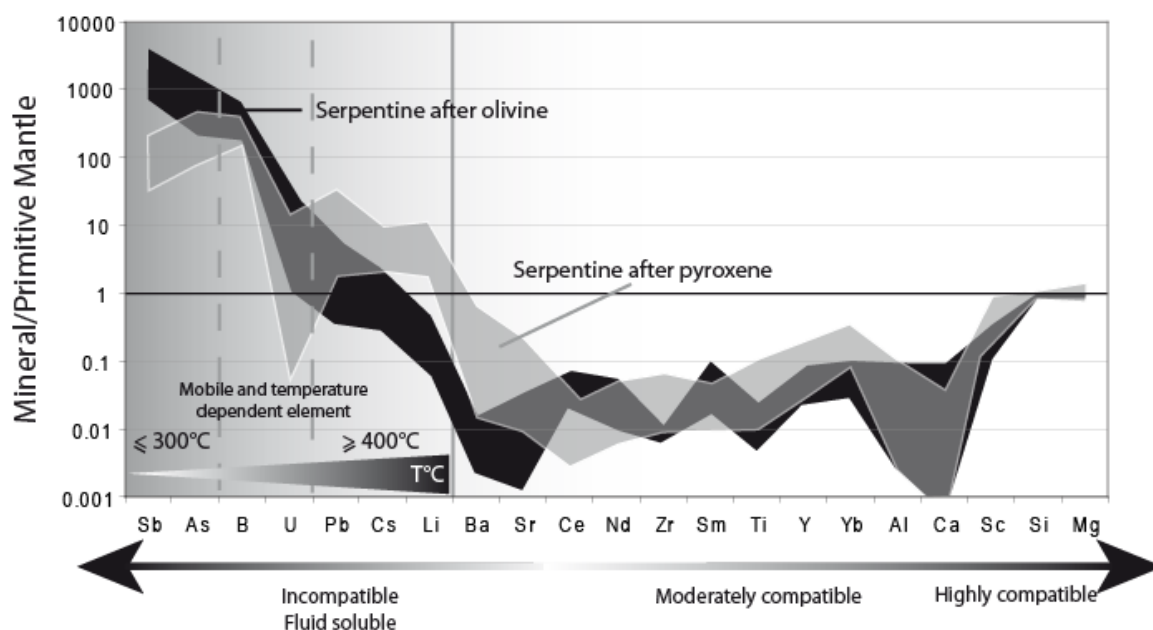
**Figure 8:** Nb/Ta vs. Nb (ppm) diagram for serpentinite minerals after olivine from Zildat serpentinites (black circles) and whole rock (white stars). Values for abyssal peridotites (grey diamonds; Niu, 2004), subducted and exhumed abyssal serpentinites (white squares; Li and Lee, 2006), serpentinites from Marianas hydrated mantle wedge (black squares; Savov et al., 2005), and primitive mantle (grey field; McDonough and Sun, 1995) are reported for comparison. Note the strong decoupling between Nb and Ta in serpentinite after olivine for samples CH 98A and CH 98B (no data available on sample CH 146 because Ta was below detection limit). See text for explanation.

#### 5.4. Incorporation of fluid-mobile elements in the Tso Morari serpentinites: A two stage process

Two different patterns of FME distribution are observed (Fig. 9): Sb and As are preferentially incorporated in serpentinite replacing olivine (10 to up to 1000xPM), while serpentinized orthopyroxene is enriched in Pb, Cs and Li (1.5 to up to 10 x PM). B and U concentrations are relatively similar in both types of serpentinites.

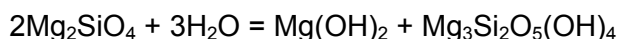
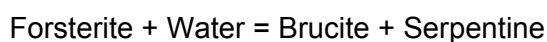
The different distribution of FME in serpentinites can be related to (i) the composition of primary minerals or (ii) the temperatures of the serpentinization of these minerals in the mantle wedge. In our samples, the different enrichment patterns for FME are related to different primary minerals, as already demonstrated for some compatible elements and for REE. Because of the strong FME enrichments observed in both types of Tso-Morari serpentinites relative to ophiolitic serpentinites (Savov et al., 2005; Li and Lee, 2006) and to

the mantle peridotites (e.g. [McDonough and Sun, 1995](#); [Lyubetskaya and Korenaga, 2007](#); [Salters and Stracke, 2004](#)), we suggest that FME were added to the serpentines during the hydration, and that the variable FME enrichments are not related to primary phase compositions. As the mobility of FME and the stability of primary minerals vary with temperature, serpentinization at different temperatures affected the distribution of FME.



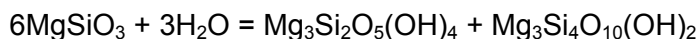
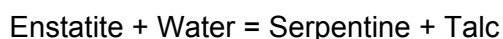
**Figure 9:** Normalized concentrations ([McDonough and Sun, 1995](#)) of fluid-mobile and fluid-immobile elements in serpentine minerals deriving from primary olivine (black field) or from primary orthopyroxene (grey field) in Zildat serpentinites. Diagram modified from [Hattori and Guillot \(2003, 2007\)](#). Note the decoupled enrichment between serpentinized olivine (Sb, As, and U rich) and serpentinized pyroxene (Pb, Cs, Li, Ba, Sr rich). Boron shows nearly constant contents despite the nature of the primary minerals.

Observations of natural samples ([Mével, 2003](#)) and experimental works ([Martin and Fyfe, 1970](#); [Allen and Seyfried, 2003](#)) indicate that olivine is easily destabilized at low temperatures (<300°C; [Allen and Seyfried, 2003](#); [Hattori and Hamilton, 2008](#)), according to the reaction ([O'Hanley, 1996](#)):



Therefore, assuming that the hydrated mantle wedge is pulled downward due to subduction (e.g. [Furukawa, 1993](#)), serpentinization of olivine takes place at shallow depths and it incorporates the elements released from the slab in the earliest stage of subduction ([Fig. 10](#)). High concentrations in Sb and As observed in serpentine after olivine ([Fig. 9](#)) compared to serpentinized pyroxene suggest that they are incorporated at temperatures below 300°C ([Fig. 10](#)). This observation is consistent with the conclusions of [Hattori et al. \(2005\)](#), [Savov et al. \(2005a\)](#), and [Savov et al. \(2007\)](#).

Then, the increasing temperature with increasing depth results in the serpentinization of orthopyroxene. Above 400°C, the dissolution reaction destabilized orthopyroxene (Martin and Fyfe, 1970; Oelkers and Schott, 2001; Allen and Seyfried, 2003), following the reaction:

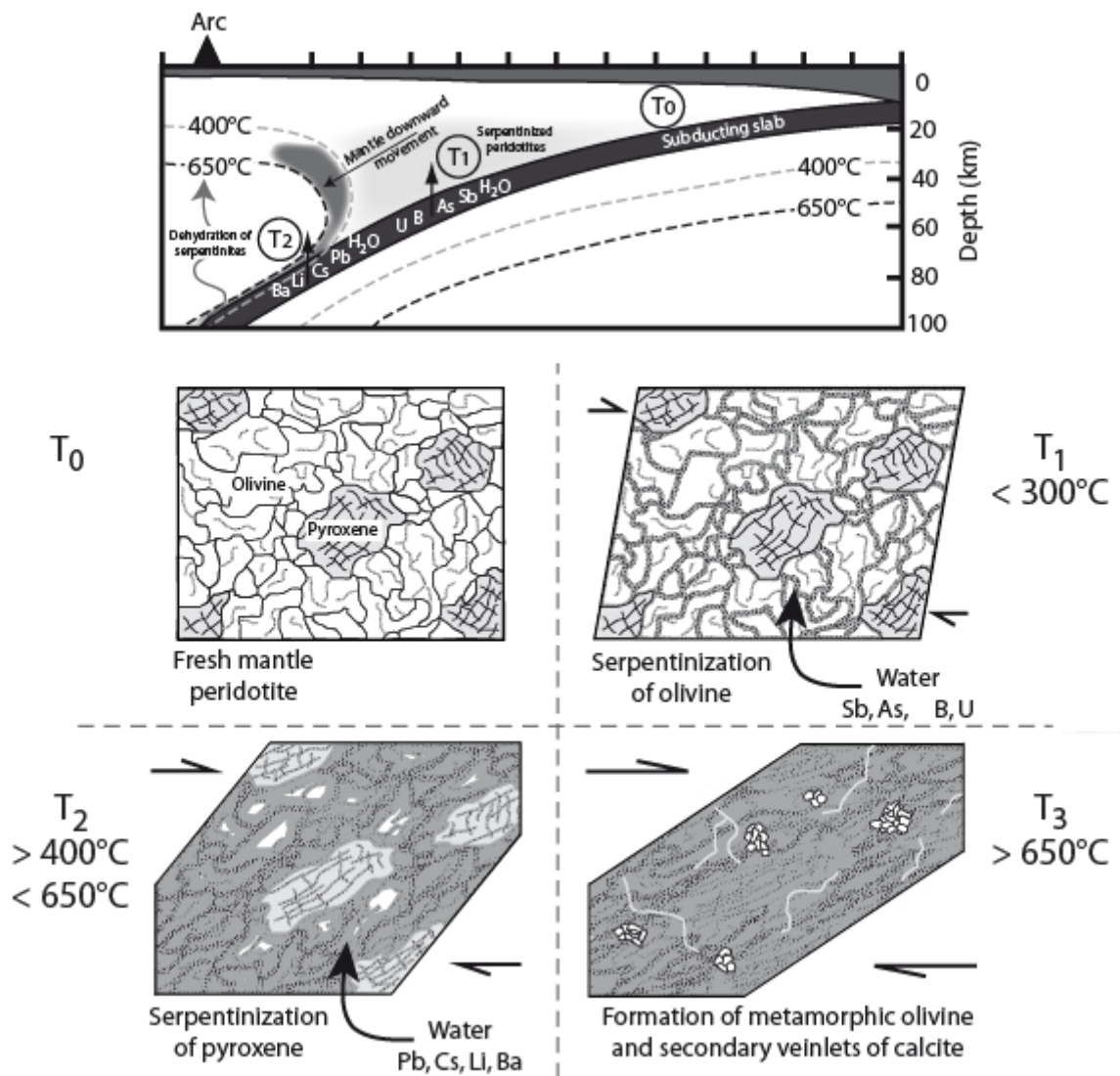


As the slab is hotter at deeper levels, it releases elements such as Pb, Cs, and Li, that will be incorporated preferentially into the serpentinized pyroxene (Fig. 10).

The following elements are known to be mobile in aqueous fluids for temperature ranging between room temperature and 500°C. Arsenic and antimony are soluble in aqueous fluids at low temperature, as observed with the high concentrations of As in surface and grounds waters (Rose et al., 1979; Smedley and Kinniburgh, 2002; Takahashi et al., 2004). Previous studies based on the oxidation state of As using X-ray absorption near-edge structure spectra have showed “that As<sup>5+</sup> was transferred by aqueous fluids from a slab under oxidized conditions at shallow depths, <25 km (Hattori et al., 2005)”. Thereby, As and Sb are released at shallow depths from the slab and then are incorporated in the serpentinite layer. Boron is known to be incorporated in peridotites for temperature below 300°C (Seyfried and Dibble, 1980) and, as a consequence, presents a behavior close to As and Sb.

We suggest that the behavior of FME in serpentinized mantle wedge is intimately coupled with the differential discharge of these same elements from the slab. Sb and As are found to be excellent tracers of the serpentinization of olivine at low temperature (< 300°C) in the Tso Moriri serpentinites. We propose that the enrichment of Pb, Cs, and Li represents the second stage of serpentinization of pyroxene at higher temperature (~400°C). Studies on high-pressure (HP) and UHP metabasaltic and metasedimentary rocks showed increasing mobility of lithophile elements (LILE, U, Th, Pb, and Li) at depth of about 90 km (Bebout, 2007), which corresponds to temperatures ≥ 400°C (epidote-blueschist facies; Bebout et al., 1999) along a cold subduction geotherm (Fukao et al., 1983; Furukawa, 1993; Peacock and Wang, 1999). Li is known to be incorporated in minerals at low temperature (≤ 150°C in smectites and chlorites, Decitre et al., 2002; ≤ 350°C in serpentine, Seyfried et al., 1998), although it is released from basalts at temperatures (>250°C) higher than that for the release of K, Rb, and Cs. The deeper release of Li from slab explains its late incorporation in the overlying mantle wedge.

The serpentinization of orthopyroxene starts to take place at around 300-400°C (Fig. 9). Therefore, B and U are incorporated equally in both types of serpentine. We know of the existence of serpentinites samples where unaltered olivine coexists with serpentinized orthopyroxene (Hess Deep, Stamoudi, 2002), indicating that serpentinization took place at temperatures higher than 400°C. It is not the case of our samples where both olivine and pyroxene were destabilized, showing two distinct geochemical signatures, and consequently



**Figure 10:** Schematic sketch to illustrate the “two-times” enrichment in FME on serpentine minerals. Thermal structure for a cool continental subduction zone is from [Hyndman and Peacock \(2003\)](#).  $T_0$  (time 0) illustrates the peridotite protolith of Tso Moriri serpentinites with olivine and pyroxene. ( $T_1$ ) is the first step of serpentinization inside the mantle wedge with destabilization of primary olivine at temperature below  $300^\circ\text{C}$  ([Allen and Seyfried, 2003](#)) and incorporation of the most FME (Sb, As, B and U). Thus, with increasing temperature at  $T_2$ , orthopyroxene is destabilized ( $>400^\circ\text{C}$  -  $<650^\circ\text{C}$ ) and takes up mobile elements such as Pb, Cs, Li and Ba. The final stage ( $T_3$ ) corresponds to sheared serpentinites containing metamorphic olivine ([Guillot et al., 2001](#)). This thermal destabilization of serpentine occurs at temperature higher than  $650^\circ\text{C}$  ([Wunder et al., 2001](#)). Note the continuous deformation recorded by serpentinites during the downward movement and exhumation that erases the primary textures.

corresponding to two distinct serpentinization events. This geochemical observation suggests that serpentinization accompanied by the incorporation of FME occurred during temperature increase, which is compatible with the progressive burial of serpentinite layer along the subduction plane (e.g., [Bostock et al., 2002](#); [Gorczyk et al., 2007](#); [Fig. 10](#)). The preservation of two different patterns for FME depending on the primary minerals suggests



that these elements were not or little remobilized during late high temperature and/or retrograde metamorphism.

### 5.5. Himalayan serpentinites: particular case of metasomatised mantle wedge?

The peridotites from mantle wedges are generally highly refractory and serpentinites deriving from these rocks preserve the depleted REE signature of their protoliths. Hence, serpentinitized harzburgite and dunite from Izu-Bonin-Marianna (IBM) arc system ([Fig. 1](#)) represent a strongly depleted upper mantle peridotites later metasomatized by fluids derived from the subducting Pacific Ocean plate ([Parkinson and Pearce, 1998](#); [Savov et al., 2005, 2007](#)). The enrichment is observed for FME such as B (4-60 ppm), Li (0.4-18 ppm), As (0.1-2.5 ppm), Sb (0.001-0.258 ppm), Sr (1.6-40.8 ppm), Cs (0.02-1.2 ppm), Ba (1-13 ppm), and U (up to 0.0026 ppm) ([Savov et al., 2005, 2007](#)). Located in an intra-oceanic setting, the IBM forearc shows no geophysical evidence for an accretionary prism ([Horine et al., 1990](#); [Fryer, 1996](#); [Fryer et al., 1999](#)), and the layer of sediments entering into the subduction zones is thin (around 400m; [Chauvel et al., 2009](#)).

The detailed tectonic and geochemical study of the Tso Morari serpentinites indicates that they derive from a refractory mantle wedge ([Guillot et al., 2001](#); [Hattori and Guillot, 2007](#)). Yet, two main characteristics distinguish the Tso Morari serpentinites from peridotites and serpentinites considered as representative of the mantle wedge composition, such as those sampled in the IBM forearc ([Parkinson and Pearce, 1998](#); [Savov et al., 2005a](#)). First, the Tso Morari serpentinites contain relatively high concentrations of elements that are not mobile in aqueous fluids, such as Nb or REE, compared to serpentinites from the IBM forearc ([Parkinson and Pearce, 1998](#); [Savov et al., 2005a](#); [Fig. 1a](#)). In situ analyses indicate that the serpentine compositions are very similar to that of fresh olivine and orthopyroxene observed in unaltered but metasomatized mantle peridotites ([Sun and Kerrich, 1995](#)). This led us to posit that these elemental enrichments did not occur during serpentinization but characterized the unaltered protolith of the Tso Morari serpentinites. This assumption is consistent with the results of our Pb isotope compositions that indicate that this protolith derive from a mantle having a composition different from that of a pristine depleted mantle ([Fig. 2](#)). Previous structural and geochemical studies carried out in the Ladakh area have shown that this region record a series of intra-oceanic subductions, which are accompanied by extensive metasomatism of the underlying mantle. [Mahéo et al. \(2004\)](#) show that the peridotites from Spontang and Nidar ophiolites (located nearby the Tso Morari region in the Ladakh area) derive from a depleted N-MORB mantle later metasomatised and selectively enriched in trace elements by the injection of tholeiitic magmas in the intra-oceanic arc setting. A similar metasomatic process likely affected the protolith of the Tso Morari serpentinites. Our geochemical data support their scenario, in which the mantle wedge

above the Indian slab sampled a refractory yet metasomatized oceanic mantle, in contrast to that sampled today in intra-oceanic subduction settings (e.g. the IBM forearc).

Second, the Tso Morari serpentinites are selectively enriched in some FME (Sb, As and to a lesser extent B) compared to the IBM serpentinites, although Li, Cs, Sr, Rb, Ba, and U show similar degrees of enrichment. We propose that the latter elements derive mainly from fluids released from Tethyan oceanic rocks that are enriched in these elements during seawater interaction at the sea floor. This interpretation is in agreement with the high contents of these elements in seawater (Li and Lee, 2006). In contrast Sb and As (and probably B) would come from a sedimentary source. An accretionary wedge is lacking in IBM whereas an accretionary wedge was developed in the Tso Morari area (Guillot et al., 2008). As suggested by Hattori and Guillot (2007) and our new Pb isotopes, the observed enrichments can be attributed to the presence of large quantities of sediments, clasts of which were originated from Archean lithologies (Fig. 2). These sediments are enriched in chalcophile elements (Mohan et al., 2008).

Thus, Tso Morari serpentinites present hydrated mantle peridotites that were metasomatized and later serpentinized by FME-rich fluids deriving from both oceanic lithosphere and continental lithologies.

## 6. CONCLUSION

Serpentinites deriving from the hydration of mantle wedge display strong enrichments in fluid-mobile elements. In the case of the Tso Morari serpentinites, these elements are transferred to the mantle wedge by aqueous fluids deriving from oceanic lithosphere, oceanic sediments, and sediments deposited on the margin of the Indian continent. Lead isotopic signatures are similar to those of arc volcanics in the area and attributed to the mantle wedge contaminated by the subducted materials (subducted sediments and Archean lithologies of the Indian margin). The serpentinites act as a “sponge”, transferring isotopic characteristics from shallower to deeper and hotter levels in the mantle, down to the isotherm 600-650°C where dehydration occurs.

Based on the chemical composition of serpentine determined by in situ analysis technique, we propose the following salient results:

- (1) Compatible and rare earth elements may characterize the primary minerals (olivine or orthopyroxene) after which serpentines were formed.
- (2) Serpentine displays large enrichments in FME (Sb, As, B, U, Pb, Cs, and Li), confirming the observations made previously on the whole rocks. These elements are concentrated in serpentine minerals; no enrichment is observed in the associated Fe-oxides. However, the distribution of FME depends on the primary minerals. Sb and As are mainly

concentrated in serpentine replacing olivine, whereas serpentine deriving from orthopyroxene concentrates preferentially Pb, Cs, and Li. B and U are identically incorporated in both kinds of serpentine.

- (3) The disparity in the distribution of FME in serpentine results both from differential release of FME from the slab and a temperature change during serpentinization event in the descending mantle wedge coupled to the slab. Thus, the elements released early from the slab (Sb and As) are incorporated in serpentine after olivine at temperature below 300°C. Later, Pb, Cs, and Li are released from the downward slab as it reaches a temperature above 400°C and they are incorporated into serpentine replacing orthopyroxene.

### ACKNOWLEDGMENTS

We thank Nicolas Geoffroy (LGIT Grenoble) for the interpretation of X-ray diffraction patterns, Jean-Luc Devidal (Magmas et Volcans Clermont-Ferrand) for microprobe analyses, Simone Pourtales and Olivier Bruguier (Géosciences Montpellier) for their help during (LA-)HR-ICP-MS analyses, and Adeline Besnault (LGCA Grenoble) for Pb-isotope dilution and analyses. We are grateful to Michel Grégoire, Bruno Dhuime, and Bernd Wunder for their constructive scientific discussions. This paper has been improved by G.E. Bebout, B. Bourdon and an anonymous reviewer. The research project was supported by PROCOPE grant and CNRS INSU programs.

### REFERENCES

- Agranier, A., Lee, C.-T.A., Li, Z.-X. A., Leeman, W.P., 2007. Fluid mobile element budgets in serpentinized oceanic lithospheric mantle: insights from B, As, Li, Pb, PGEs and Os isotopes in the Feather River Ophiolite, California. *Chemical Geology* 245, 230-241.
- Allen, D.E., Seyfried, E. Jr., 2003. Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: An experimental study at 400°C, 500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (8), 1531-1542.
- Bailey, E.H., Ragnarsdottir, K.V., 1994. Uranium and thorium solubilities in subduction zone fluids. *Earth and Planetary Science Letters* 124, 119-129.
- Bebout, G.E., 2007. Metamorphic chemical geodynamics of subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters* 260, 373-393.
- Bebout, G.E., Ryan, J.G., Leeman, W.P., Bebout, A.E., 1999. Fractionation of trace elements by subduction-zone metamorphism – effect of convergent-margin thermal evolution. *Earth and Planetary Science Letters* 171, 63-81.
- Ben Othman, D., White, W.M., Patchett J., 1989. The geochemistry of marine sediments, island arc magma genesis, and crust-mantle recycling. *Earth and Planetary Science Letters* 94, 1-21.
- Benton, L.D., Ryan, J.G., Savov I.P., 2004. Lithium abundance and isotope systematics of forearc serpentinites, Conical Seamount, Mariana forearc: Insights into the mechanics of slab-mantle exchange during subduction. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 5 (8), doi: 10.1029/2004GC000708.
- Benton, L.D., Ryan, J.G., Tera, F., 2001. Boron isotopes systematics of slab fluids as inferred from a serpentine seamount, Mariana forearc. *Earth and Planetary Science Letters* 187, 273-282.

- Blakely, R.J., Brocher, T.M., Wells, R.E., 2005. Subduction zone magnetic anomalies and implications for hydrated forearc mantle. *Geology* 3, 445–448.
- Blichert-Toft, J., Weis, D., Maerschalk, C., Agranier, A., Albarède, F., 2003. Hawaiian hotspot dynamics as inferred from the Hf and Pb isotope evolution of Mauna Kea volcano. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 4 (2), doi: 10.1029/2002GC000340.
- Bonatti, E., Lawrence, J.R., Morandi, N., 1984. Serpentinization of oceanic peridotites: temperature dependence of mineralogy and boron content. *Earth and Planetary Science Letters* 70, 88–94.
- Bostock, M.G., Hyndman, R.D., Rondenay, S., Peacock, S.M., 2002. An inverted continental Moho and serpentinization of the forearc mantle. *Nature* 417, 536–538.
- Brocher, T.M., Parsons, T., Trehu, A.M., Snelson, C.M., Fisher, M.A., 2003. Seismic evidence for widespread serpentinized forearc upper mantle along the Cascadia margin. *Geology* 31, 267–270.
- Chakrabarti, R., Basu, A.R., 2006. Trace element and isotopic evidence for Archean basement in the Lonar crater impact breccia, Deccan Volcanic Province. *Earth and Planetary Science Letters* 247, 197–211.
- Chalot-Prat, F., Ganne, J., Lombard, A., 2003. No significant element transfer from the oceanic plate to the mantle wedge during subduction and exhumation of the Tethys lithosphere (Western Alps). *Lithos* 69, 69–103.
- Chauvel, C., Marini, J.-C., Plank, T., Ludden, J.N., 2009. Hf-Nd input flux in the Izu-Mariana subduction zone and recycling of subducted material in the mantle. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 10 (1), doi: 10.1029/2008GC002101.
- Coleman, R.G., Keith, T.E., 1971. A chemical study of serpentinization - Burro Mountain, California. *Journal of Petrology* 12 (2), 311–328.
- Decitre, S., Deloule, E., Reisberg, L., James, R., Agrinier, P., Mével, C., 2002. Behaviour of Li and its isotopes during serpentinization of oceanic peridotites. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 3 (1), doi: 10.1029/2001GC000178.
- De Hoog, J.C.M., Janák, M., Vrabec, M., Froitzheim, N., 2008. Serpentinised peridotites from an ultrahigh-pressure terrane in the Pohorje Mts. (Eastern Alps, Slovenia): geochemical constraints on petrogenesis and tectonic setting. *Lithos* 109, 209–222.
- Deschamps, F., Guillot, S., Godard, M., Andreani M., 2008. In situ characterization of subduction-related serpentinites: a new vision on behaviour of fluid mobile elements during the subduction factory. *Geophysical Research abstracts - EGU 2008* 10, EGU2008-A-08786.
- De Sigoyer, J., Guillot, S., Dick, P., 2004., Exhumation of the ultra-high pressure Tso Moriri unit in eastern Ladakh (NW Himalaya): a case study. *Tectonics* 23, TC3003, doi: 10.1029/2002TC00001492.
- Dhuime, B., Bosch, D., Bodinier, J.-L., Garrido, C.J., Bruguier, O., Hussain, S.S., Dawood, H., 2007. Multistage evolution of the Jijal ultramafic-mafic complex (Kohistan, N Pakistan): implications for building the roots of island arcs. *Earth and Planetary Science Letters* 261, 179–200.
- Dungan, M., 1979. Bastite pseudomorphs after orthopyroxene, clinopyroxene and tremolite. *Canadian Mineralogist* 17, 729–740.
- Evans, B.W., 1977. Metamorphism of alpine peridotite and serpentinite. *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences* 5, 397–447.
- Fryer, P., 1996. Evolution of the Mariana convergent plate margin system. *Reviews of Geophysics* 34 (1), 89–125.
- Fryer, P., Wheat, C.G., Mottl, M.J., 1999. Mariana blueschist mud volcanism: Implications for conditions within the subduction zone. *Geology* 27, 103–106.
- Fukao, Y., Hori, S., Ukawa, M., 1983. A seismological constraint on the depth of basalt-eclogite transition in a subducting oceanic crust. *Nature* 303, 413–415.
- Furukawa, Y., 1993. Depth of the decoupling plate interface and thermal structure under arcs. *Journal of Geophysical Research* 98, 20,005–20,013.
- Galer, S.J.G., Abouchami, W., 1998. Practical application of lead triple spiking for correction of instrumental mass discrimination. *Mineralogical Magazine* 62A, 491–492.
- Garrido, C.J., López Sánchez-Vizcaíno, V., Gómez-Pugnaire, M.T., Trommsdorff, V., Alard, O., Bodinier, J.-L., Godard, M., 2005. Enrichment of HFSE in chlorite-harzburgite produced by high-pressure dehydration of antigorite-serpentinite: Implications for subduction magmatism. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 6 (1), doi: 10.1029/2004GC000791.
- Godard, M., Lagabrielle, Y., Alard, O., Harvey, J., 2008. Geochemistry of the highly depleted peridotites drilled at ODP Sites 1272 and 1274 (Fifteen-Twenty Fracture Zone, Mid-Atlantic

- Ridge): implications for mantle dynamics beneath a slow spreading ridge. *Earth and Planetary Science Letters* 267, 410-425.
- Godard, M., Jousset, D., Bodinier, J.-L., 2000. Relationships between geochemistry and structure beneath a palaeo-spreading centre: A study of the mantle section in the Oman Ophiolite. *Earth and Planetary Science Letters* 180, 133-148.
- Gorczyk, W., Guillot, S., Gerya, T.V., Hattori, K., 2007. Asthenospheric upwelling, oceanic slab retreat, and exhumation of UHP mantle rocks: insights from Greater Antilles. *Geophysical Research Letters* 34, doi: 10.1029/2007GL031059.
- Govindaraju, K., 1994. 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards Newsletters* 18 (Sp. Issue), 1-158.
- Grégoire, M., McInnes, B.I.A., O'Reilly, S.Y., 2001. Hydrous metasomatism of oceanic sub-arc mantle, Lihir, Papua New Guinea. Part 2. Trace element characteristics of slab-derived fluids. *Lithos* 59, 91-108.
- Guillot, S., Mahéo, G., De Sigoyer, J., Hattori, K.H., Pêcher, A., 2008. Tethyan and Indian subduction viewed from the Himalayan high- to ultrahigh-pressure metamorphic rocks. *Tectonophysics* 451, 225-241.
- Guillot, S., Garzanti, E., Baratoux, D., Marquer, D., Mahéo, G., De Sigoyer, J., 2003. Reconstructing the total shortening history of the NW Himalaya. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, doi: 10.1029/2002GC000484.
- Guillot, S., Hattori, K.H., De Sigoyer, J., Nägler, T., Auzende, A.-L., 2001. Evidence of hydration of the mantle wedge and its role in the exhumation of eclogites. *Earth and Planetary Science Letters* 193, 115-127.
- Guillot, S., Hattori, K., De Sigoyer, J., 2000. Mantle wedge serpentinization and exhumation of eclogites: insights from eastern Ladakh, northwest Himalaya. *Geology* 28, 199-202.
- Gunther, D., Heinrich, C.A., 1999. Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier - Plenary lecture. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (9), 1363-1368.
- Hart, S.R., 1984. A large-scale isotopic anomaly in the Southern Hemisphere mantle. *Nature* 309, 753-757.
- Hattori, K.H., Hamilton, S., 2008. Geochemistry of peat over kimberlites in the Attawapiskat area, James Bay Lowlands, northern Canada. *Applied Geochemistry* 23, 3767-3782.
- Hattori, K.H., Guillot, S., 2007. Geochemical character of serpentinites associated with high- to ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Alps, Cuba, and the Himalayas: recycling of elements in subduction zones. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 8 (9), doi: 10.1029/2007GC001594.
- Hattori, K., Takahashi, Y., Guillot, S., Johanson, B., 2005. Occurrence of arsenic (V) in forearc mantle serpentinites based on X-ray absorption spectroscopy study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (23), 5585-5596.
- Hattori, K.H., Guillot, S., 2003. Volcanic fronts form as a consequence of serpentinite dehydration in the forearc mantle wedge. *Geology* 31 (6), 525-528.
- Horine, R.L., Moore, G.F., Taylor, B., 1990. Structure of the outer Izu-Bonin forearc from seismic-reflection profiling and gravity modelling. *Proceeding of Ocean Drilling Program Initial Report* 125, 81-94.
- Hyndman, R.D., Peacock, S.M., 2003. Serpentinization of the forearc mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 212, 417-432.
- Ionov, D.A., Ashchepkov, I., Jagoutz, E., 2005. The provenance of fertile off-craton lithospheric mantle: Sr-Nd isotope and chemical composition of garnet and spinel peridotite xenoliths from Vitim, Siberia. *Chemical Geology* 217, 41-75.
- Ionov, D.A., Savoyant, L., Dupuy, C., 1992. Application of the ICP-MS technique to trace element analysis of peridotites and their minerals. *Geostandards Newsletters* 16, 311-315.
- Ishimaru, S., Arai, S., 2008. Nickel enrichment in mantle olivine beneath a volcanic front. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 156, 119-131.
- Jochum, K.P., Seufert, H.M., Thirwall, M.F., 1990. High-sensitivity Nb analysis by spark-source mass spectrometry (SSMS) and calibration of XRF Nb and Zr. *Chemical Geology* 81, 1-16.
- Jochum, K.P., Willbold, M., Raczek, I., Stoll, B., Herwig, K., 2005. Chemical characterisation of the USGS reference glasses GSA-1G, GSC-1G, GSD-1G, GSE-1G, BCR-2G, BHVO-2G and BIR-1G using EPMA, ID-TIMS, ID-ICPMS and LA-ICPMS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 29(3), 285-302.
- Jochum, K.P., Stoll, B., 2008. Reference materials for elemental and isotopic analyses by LA-(MC)-ICP-MS: successes and outstanding needs. In: Sylvester, P. (Ed.), *Laser ablation ICP-MS in*



- the Earth Sciences: Current practices and outstanding issues. Mineralogical Association Canada, 147–168.
- Kamiya, S., Kobayashi, Y., 2000. Seismological evidence for the existence of serpentinized wedge mantle. *Geophysical Research Letters* 27, n° 6, 819-822.
- Komor, S.C., Elthon, D., Casey, J.F., 1985. Serpentinization of cumulate ultramafic rocks from the North Arm Mountain massif of the Bay of Islands ophiolite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 2331-2338.
- Leeman, W.P., 1996. Boron and other fluid-mobile elements in volcanic arc lavas: Implications for subduction processes. In: Bebout, G.E. et al. (Ed.), *Subduction top to bottom*. American Geophysical Union Geophysical Monograph 96, 269–276.
- Li, Z.-X. A., Lee, C.-T. A., 2006. Geochemical investigation of serpentinized oceanic lithospheric mantle in the Feather River Ophiolite, California: Implications for the recycling rate of water by subduction. *Chemical Geology* 235, 161-185.
- Lyubetskaya, T., Korenaga, J., 2007. Chemical composition of Earth's primitive mantle and its variance: 1. Method and results. *Journal of Geophysical Research* 112 (B03211), doi: 10.1029/2005JB004223.
- Mahéo, G., Bertrand, H., Guillot, S., Villa, I.M., Keller, F., Capiez, P., 2004. The South Ladakh ophiolites (NW Himalaya, India): an intra-oceanic tholeiitic arc origin with implications for the closure of the Neo-Tethys. *Chemical Geology* 203, 273-303.
- Mahoney, J.J., Graham, D.W., Christie, D.M., Johnson, K.T.M., Hall, L.S., Vonderhaar, D.L., 2002. Between a hotspot and a cold spot: isotopic variation in the Southeast Indian Ridge asthenosphere, 86°E-118°E. *Journal of Petrology* 43 (7), 1155-1176.
- Mahoney, J.J., Frei, R., Tejada, M.L.G., Mo, X.X., Leat, P.T., Nägler, T.F., 1998. Tracing the Indian Ocean mantle domain through time: isotopic results from old west Indian, east tethyan, and south pacific seafloor. *Journal of Petrology* 39 (7), 1285-1306.
- Manhès, G., Allègre, C.J., Provost, A., 1984. U-Th-Pb systematics of the eucrite "Juvinas": precise age determination and evidence for exotic lead. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2247-2264.
- Martin, B., Fyfe, W.S., 1970. Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization. *Chemical Geology* 6, 185-202.
- McDonough, W.F., Sun, S.-S., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology* 120, 223-253.
- Menzies, M.A., Long, A., Ingram, G., Tatnell, M., Janecky, D., 1993. MORB peridotite-seawater interaction: experimental constraints on the behaviour of trace elements,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios. In: Prichard, H.M., Alabaster, T., Harris, N.B.W., Neary, C.R. (Ed.), *Magmatic Processes and Plate Tectonics*. Geological Society Special Publication 76, 309–322.
- Mével, C., 2003. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Géoscience* 335, 825-852.
- Miller, C., Schuster, R., Klötzli, U., Frank, W., Purtscheller, F., 1999. Post-collisional potassic and ultrapotassic magmatism in SW Tibet: geochemical and Sr-Nd-Pb-O isotopic constraints for mantle source characteristics and petrogenesis. *Journal of Petrology* 40(9), 1399-1424.
- Miyashiro, A., Shido, F., Ewing, M., 1969. Composition and origin of serpentinites from the Mid-Atlantic Ridge near 24 and 30°N. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 23, 117-127.
- Mohan, R.M., Kamber, B.S., Piercey, S.J., 2008. Boron and arsenic in highly evolved Archean felsic rocks: implications for Archean subduction processes. *Earth and Planetary Science Letters* 274, 479-488.
- Moll, M., Paulick, H., Suhr, G., Bach, W., 2007. Data report: Microprobe analyses of primary phases (olivine, pyroxene, and spinel) and alteration products (serpentine, iowaite, talc, magnetite, and sulfides) in Holes 1268A, 1272A, and 1274A. In: Kelemen, J., Kikawa, E., Miller, D.J. (Ed.), *Scientific Results of Ocean Drilling Program Leg 209, TAMU, College Station TX, USA*, 209.
- Niu, Y., 2004. Bulk-rock major and trace element compositions of abyssal peridotites: implications for mantle melting, melt extraction and post-melting processes beneath Mid-Ocean Ridges. *Journal of Petrology* 45 (12), 2423-2458.
- Noll, P.D. Jr., Newsom, H.E., Leeman, W.P., Ryan, J.G., 1996. The role of hydrothermal fluids in the production of subduction zone magmas: Evidence from siderophile and chalcophile trace elements and boron. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 587-611.
- O'Brien, P., Zotoy, N., Law, R., Kahn, A.M., Jan, M.Q., 2001. Coesite in Himalayan eclogite and implication for models of India-Asia collision. *Geology* 29, 435-438.

- O'Hanley, D.S., 1996. Serpentinities, Records of tectonic and petrological history. Oxford Monographs on Geology and Geophysics (34).
- Oelkers, H., Schott, J., 2001. An experimental study of enstatite dissolution rates as a function of pH, temperature, and aqueous Mg and Si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 1219-1231.
- Olivier, N., Boyet, M., 2006. Rare earth and trace elements of microbialites in Upper Jurassic coral- and sponge-microbialite reefs. *Chemical Geology* 230, 105-123.
- Parkinson, I.J., Pearce, J.A., 1998. Peridotites from the Izu-Bonin-Mariana forearc (ODP Leg 125): evidence for mantle melting and melt-mantle interaction in a supra-subduction zone setting. *Journal of Petrology* 39 (9), 1577-1618.
- Paulick, H., Bach, W., Godard, M., Hoog, C.J., Suhr, G., Harvey, J., 2006. Geochemistry of abyssal peridotites (Mid-Atlantic Ridge, 15°20'N, ODP Leg 209): Implications for fluid/rock interaction in slow spreading environments. *Chemical Geology* 234, 179-210.
- Peacock, S.M., Wang, K., 1999. Seismic consequences of warm versus cool subduction metamorphism: Examples from southwest and northeast Japan. *Science* 286, 937-939.
- Pearce, N.J.G., Perkins, W.T., Westgate, J.A., Gorton, M.P., Jackson, S.E., Neal, C.R., Chenery, S.P., 1997. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandards Newsletter - The journal of Geostandards and Geoanalysis* 21 (1), 115-144.
- Plank, T., Langmuir, C.H., 1998. The chemical composition of subducting sediments and its consequences for the crust and mantle. *Chemical Geology* 145, 325-394.
- Rehkämper, M., Hofmann, A.W., 1997. Recycled ocean crust and sediment in Indian Ocean MORB. *Earth and Planetary Science Letters* 147, 93-106.
- Rose, A.W., Hawkes, H.E., Webb, J.S., 1979. *Geochemistry in mineral exploration* (second edition). New York, Academic Press, 657 p.
- Russell, J., Chadwick, B., Krishna Rao, B., Vasudev, V.N., 1996. Whole-rock Pb/Pb isotopic ages of Late Archaean limestones, Karnataka, India. *Precambrian Research* 78, 261-272.
- Ryan, J.G., Morris, J., Tera, F., Leeman, W.P., Tsvetkov, A., 1995. Cross-arc geochemical variations in the Kurile arc as a function of slab depth. *Science* 270 (5236), 625-627.
- Salter, V.J.M., Stracke, A., 2004. Composition of the depleted mantle. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 5 (5), doi: 10.1029/2003GC000597.
- Sato, H., 1977. Nickel content of basaltic magmas: identification of primary magmas and a measure of the degree of olivine fractionation. *Lithos* 10 (2), 113-120.
- Savov, I.P., Ryan, J.G., D'Antonio, M., Fryer, P., 2007. Shallow slab fluid release across and along the Mariana arc-basin system: insights from geochemistry of serpentinized peridotites from the Mariana forearc. *Journal of Geophysical Research* 112, doi: 10.1029/2006JB004749.
- Savov, I.P., Ryan, J.G., D'Antonio, M., Kelley, K., Mattie, P., 2005a. Geochemistry of serpentinized peridotites from the Mariana Forearc Conical Seamount, ODP Leg 125: Implications for the elemental recycling at subduction zones. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 6 (4), doi: 10.1029/2004GC000777.
- Savov, I.P., Guggino, S., Ryan, J.G., Fryer, P., Mottl, M.J., 2005b. Geochemistry of serpentinite muds and metamorphic rocks from the Mariana forearc, ODP Sites 1200 and 778-779, South Chamorro and Conical Seamounts. In: Shinohara, M., Salisbury, M.H., Richter, C. (Ed.). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 195, 1-49.
- Scambelluri, M., Müntener, O., Ottolini, L., Pettke, T.T., Vannucci, R., 2004. The fate of B, Cl and Li in the subducted oceanic mantle and in the antigorite breakdown fluids. *Earth and Planetary Science Letters* 222, 217-234.
- Scambelluri, M., Bottazzi, P., Trommsdorff, V., Vannucci, R., Hermann, J., Gómez-Pugnaire, M.T., López-Sánchez Vizcaino, V., 2001a. Incompatible element-rich fluids released by antigorite breakdown in deeply subducted mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 192, 457-470.
- Scambelluri, M., Rampone, E., Piccardo, G.B., 2001b. Fluid and element cycling in subducted serpentinite: a trace-element study of the Erro-Tobbio high pressure ultramafites (Western Alps, NW Italy). *Journal of Petrology* 42 (1), 55-67.
- Seyfried Jr., W.E., Chen, X., Chan, L.H., 1998. Trace element mobility and lithium isotope exchange during hydrothermal alteration of seafloor weathered basalt: an experimental study at 350°C, 500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 949-960.
- Seyfried Jr., W.E., Dibble Jr., W.E., 1980. Seawater-peridotite interaction at 300°C and 500 bars: implications of the origin of oceanic serpentinites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 309-321.

- Shen, G.T., Dunbar, R.B., 1995. Environmental controls on uranium in reef corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (10), 2009-2024.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, 517-568.
- Soyer, W., Unworth, M., 2006. Deep electrical structure of the northern Cascadia (British Columbia, Canada), subduction zone: Implications for the distribution of fluids. *Geology* 34, 53-56.
- Stamoudi, C., 2002. Processus de serpentinisation des péridotites de Hess Deep et de la zone MARK. Unpublished PhD, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 372 p.
- Sun, M., Kerrich, R., 1995. Rare earth element and high field strength element characteristics of whole rocks and mineral separates of ultramafic nodules in Cenozoic volcanic vents of southeastern British Columbia, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (23), 4863-4879.
- Takahashi, Y., Minamikawa, R., Hattori, K.H., Kurishima, K., Nihou, N., Yuita, K., 2004. Arsenic behaviour in paddy fields during the cycle of flooded and non-flooded periods. *Environmental Sciences Technology* 38, 1038-1044.
- Tenthorey, E., Hermann, J., 2004. Composition of fluids during serpentinite breakdown in subduction zones: Evidence for limited boron mobility. *Geology* 32 (10), 865-868.
- Thompson, G., Melson, W.G., 1970. Boron contents of serpentinites and metabasalts in the oceanic crust: implications for the boron cycle in the oceans. *Earth and Planetary Sciences Letters* 8, 61-65.
- Turekian, K.K., Wedepohl H., 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America Bulletin* 72, 175-192.
- Ulmer, P., Trommsdorff, V., 1995. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science* 268 (5212), 858-861.
- Van Achterberg, E., Ryan, C.G., Jackson, S.E., Griffin, W., 2001. Data reduction software for LA-ICP-MS. In: Sylvester, P. (Ed.), *Laser ablation ICP-MS in the Earth Science*. Mineralogical Association of Canada, 239-243.
- Vils, F., Pelletier, L., Kalt, A., Müntener, O., Ludwig, T., 2008. The lithium, boron and beryllium content of serpentinitized peridotites from ODP Leg 209 (Sites 1272A and 1274A): implications for lithium and boron budgets of oceanic lithosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 5475-5504.
- Wang, J., Hattori, K.H., Stern, C.R., 2008. Metasomatic origin of garnet orthopyroxenites in the subcontinental lithospheric mantle underlying Pali Aike volcanic field, southern South America. *Mineralogy and Petrology* 94, 243-258.
- Wei, W., Kastner, M., Dehyle, A., Spivack, A.J., 2005. Geochemical cycling of fluorine, chlorine, bromine, boron and implications for fluid-rock reactions in Mariana forearc, South Chamorro Seamount, ODP Leg 195. *Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Results* 195, 1-23.
- White, W.M., Albarède, F., Telouk, P., 2000. High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology* 167, 257-270.
- Wicks, F.J., Whittaker, E.J.W., 1977. Serpentine texture and serpentinization. *Canadian Mineralogist* 15, 459-488.
- Wunder, B., Wirth, R., Gottschalk, M., 2001. Antigorite: Pressure and temperature dependence of polysomatism and water content. *European Journal of Mineralogy* 13, 485-495.

## APPENDIX

**Appendix 1:** Detection limits, procedural blanks and reproducibility of solution-HR-ICPMS analysis.

**Appendix 2:** Detection limits, values obtained for international standard and reproducibility, and error for the LA-HR-ICP-MS analyses.

# Appendix 1:

Detection limits, procedural blanks and reproducibility of solution-HR-ICPMS analyses.

Standards	DL	Batch blanks <i>n</i> =6	DTS-1 <i>n</i> =2		
			Avg.	RSD%	Pref' Values
	ppt	ppb	ppm		ppm
<b>Li</b>	0.03	0.24	2.2	-	1.8
<b>W</b>	0.00	0.10	-	-	0.85
<b>Cd</b>	0.00	0.01	0.09	70.6	-
<b>Co</b>	0.00	0.02	148	2.5	116
<b>Ni</b>	0.08	0.52	2350	0.5	2460
<b>Cu</b>	0.01	0.18	4.9	10.6	6.72
<b>As</b>	0.02	0.01	-	-	-
	ppt	ppb	ppb		ppb
<b>Rb</b>	1.25	1.05	58.0	9.7	58
<b>Sr</b>	0.96	13.70	280	-	320
<b>Y</b>	0.20	0.24	31.1	4.3	40
<b>Zr</b>	1.23	10.28	119.9	14.4	-
<b>Nb</b>	0.06	0.12	20.4	18.4	-
<b>Cs</b>	0.33	0.18	57.15	8.8	5.8
<b>Ba</b>	3.53	29.08	325	21.5	-
<b>La</b>	0.15	0.69	38.91	0.8	29
<b>Ce</b>	0.17	0.43	44.67	11.6	72
<b>Pr</b>	0.01	0.04	5.11	13.9	6.3
<b>Nd</b>	0.63	0.09	20.08	11.5	29
<b>Sm</b>	0.10	0.02	3.40	16.6	4.6
<b>Eu</b>	0.04	<0.01	1.06	3.8	1.2
<b>Gd</b>	0.09	0.04	4.10	4.0	3.8
<b>Tb</b>	0.03	<0.01	0.66	8.0	0.8
<b>Dy</b>	0.04	0.02	4.27	2.7	3
<b>Ho</b>	0.01	<0.01	1.03	5.1	1.3
<b>Er</b>	0.01	0.02	4.24	2.9	4
<b>Tm</b>	0.02	<0.01	0.93	7.8	1.4
<b>Yb</b>	0.00	0.02	8.44	0.5	10
<b>Lu</b>	0.02	<0.01	2.08	2.6	2.4
<b>Hf</b>	0.11	0.21	3.21	3.7	15
<b>Ta</b>	0.02	0.01	0.79	-	-
<b>Pb</b>	1.99	36.79	6454	-	12000
<b>Th</b>	0.04	0.05	9.8	6.5	10
<b>U</b>	0.06	0.04	4.0	20.3	3.6

Notes: DL: detection limit (this study); Batch blank: average of *n* procedural blank solutions (this study); Avg.: average of *n* values, RSD%: relative standard deviation; Pref' values: preferred values after [Govindaraju \(1994\)](#) and [GEOREM \(http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/ - March 12th, 2009\)](http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/); ppt: pg/g; ppb: ng/g; ppm: µg/g

Appendix 1:

Appendix 1: Continued

Standards	JP-1 <i>n</i> =2			UB-N <i>n</i> =2		
	Avg.	RSD%	Pref <sup>i</sup> Values	Avg.	RSD%	Pref <sup>i</sup> Values
	ppm		ppm	ppm		ppm
Li	2.0	-	2.1	29.8	-	27
W	-	-	0.021	-	-	20
Cd	0.03	1.3	0.01	0.06	21.5	-
Co	132	0.9	137	115	2.0	100
Ni	2527	0.3	2360	1981	1.0	2000
Cu	5.6	7.8	7.1	25.8	0.3	28
As	0.42	-	0.34	13.5	-	10
	ppb		ppb	ppb		ppb
Rb	303	0.9	340	3151	1.1	3281
Sr	693	-	570	7401	-	7081
Y	105.3	14.2	100	2366	0.9	2500
Zr	6107.0	0.0	5340	3838	10.1	3580
Nb	44.2	2.3	36	57.9	0.6	50
Cs	39.56	3.4	35	11719	0.5	10000
Ba	9830	1.7	9800	24473	2.1	30000
La	27.62	2.8	30	312.6	2.6	500
Ce	61.54	1.1	54	802.6	3.4	1000
Pr	7.35	1.9	7.1	116.0	4.0	120
Nd	31.27	1.2	33	603.7	2.2	600
Sm	7.84	11.5	13	212.1	1.8	200
Eu	3.00	11.9	3.1	84.8	1.0	80
Gd	11.93	7.6	13	348.1	1.3	300
Tb	2.19	11.0	2.6	64.2	0.6	60
Dy	16.44	8.2	18	458.0	0.1	380
Ho	3.61	12.2	4.3	98.5	1.3	90
Er	12.84	10.3	14	291.8	0.1	280
Tm	2.36	5.5	2.7	43.9	0.1	45
Yb	19.60	1.9	21	287.4	0.3	250
Lu	4.23	1.1	4.7	49.3	0.8	40
Hf	113.21	1.6	120	115.5	6.1	134
Ta	3.59	-	3.6	18.1	-	20
Pb	100.74	-	90	12107	-	18000
Th	14.1	15.4	12	71.4	24.5	68
U	13.7	5.8	12	56.5	3.8	57

## Appendix 2:

Detection limits, values obtained for international standard and reproducibility, and error for the LA-HR-ICP-MS analyses.

Standards	NIST 612 <i>n</i> =9		BIR 1-G <i>n</i> =2		
	Avg. ppm	RSD%	Avg. ppm	RSD%	Pref <sup>r</sup> Values ppm
Li	42.68	7.7	3.42	8.48	3
B	33.82	9.0	1.98	12.41	n.d.
Si	335917	0.0	47.77(%)	0.00	47.50%
Ca	85248	1.0	91463	0.64	95053
Sc	42.43	9.3	42.19	0.95	43
Ti	49.19	6.0	6308	0.48	5400
V	40.80	11.1	332	0.11	326
Cr	43.09	21.0	429	0.88	392
Co	36.38	9.8	54.0	0.52	52
Ni	36.52	18.0	135	26.82	179
Cu	37.21	3.8	122	1.39	119
Zn	40.03	14.9	78.30	2.10	78
As	38.80	12.3	0.09	0.00	n.d.
Rb	32.45	7.3	0.21	9.27	0.197
Sr	78.13	7.1	103.2	1.02	109
Y	39.58	9.5	12.88	3.03	14.3
Zr	37.35	9.7	12.57	6.33	14
Nb	39.54	10.6	0.47	1.81	0.52
Sb	40.68	15.6	0.61	3.84	0.56
Cs	42.93	8.4	0.03	37.13	0.007
Ba	39.15	10.1	6.18	0.57	6.5
La	37.16	10.5	0.56	3.55	0.609
Ce	39.33	6.7	1.86	0.19	1.89
Pr	38.17	7.4	0.44	22.12	0.37
Nd	36.32	8.3	2.09	3.45	2.37
Sm	38.02	9.4	1.01	0.20	1.09
Eu	35.51	8.5	0.50	2.10	0.517
Gd	38.13	8.7	1.63	5.77	1.85
Tb	37.31	10.4	0.30	0.16	0.35
Dy	37.03	7.9	2.29	1.05	2.55
Ho	38.97	7.9	0.51	5.06	0.56
Er	38.45	7.5	1.46	0.00	1.7
Tm	38.66	8.0	0.23	6.07	0.24
Yb	41.16	8.2	1.51	2.82	1.64
Lu	39.10	9.9	0.22	4.13	0.248
Hf	36.09	10.1	0.54	5.68	0.57
Ta	40.92	7.9	0.03	4.33	0.036
Pb	41.54	17.5	4.15	8.56	3.7
Th	38.32	7.8	0.03	8.29	0.03
U	38.29	8.3	0.05	73.99	0.023

Notes: DL: Detection limit (this study), maximum and minimum by sample are also reported; Avg. : average of *n* values, RSD%: relative standard deviation; Pref<sup>r</sup> values: preferred values after [Pearce et al. \(1997\)](#) for NIST 612, and after [Jochum et al. \(2005, 2008\)](#) for BIR 1-G; DL and 1 sigma error for each analysis are from the software Glitter.



Appendix 2:

Appendix 2: Continued

Samples	CH 98 A (Serp) (n=6)			CH 98 B (Serp) (n=10)		
	Avg. analysis	Avg. DL	Standard deviation	Avg. analysis	Avg. DL	Standard deviation
	ppm	(99% confidence)		ppm	(99% confidence)	
Li	0.445	0.083	0.22	1.190	0.040	1.44
B	75.8	0.061	12.5	117.2	0.039	36.4
Si	43.7 (%)	5.640	1.19	44.1 (%)	0.001	1.86
Ca	78.9	11.068	54.8	182.7	6.096	274.8
Sc	4.050	0.023	1.07	4.590	0.016	4.05
Ti	19.4	1.024	4.97	12.44	0.546	6.11
V	13.7	0.012	8.04	2.710	0.008	1.69
Cr	949	0.268	532	386	0.170	272.4
Co	35.4	0.015	5.36	66.8	0.010	54.2
Ni	972	2.952	200.9	1617	1.462	985.2
Cu	3.200	0.040	1.91	7.770	0.025	5.68
Zn	12.7	0.139	2.13	21.00	0.093	13.8
As	24.5	0.072	4.44	33.69	0.039	21.5
Rb	0.036	0.011	0.01	0.048	0.006	0.021
Sr	4.476	0.009	9.69	0.625	0.003	0.843
Y	0.181	0.003	0.06	0.233	0.001	0.082
Zr	0.159	0.026	0.12	0.143	0.006	0.173
Nb	0.230	0.002	0.06	0.339	0.002	0.225
Sb	7.703	0.009	1.98	10.105	0.005	7.22
Cs	0.017	0.003	0.01	0.037	0.002	0.022
Ba	0.068	0.010	0.03	0.189	0.006	0.270
La	0.026	0.003	0.01	0.039	0.0005	0.025
Ce	0.050	0.005	0.01	0.074	0.001	0.033
Pr	0.007	0.001	0.0005	0.008	0.000	0.003
Nd	0.029	0.008	0.005	0.037	0.003	0.018
Sm	0.011	0.004	0.004	0.022	0.001	0.010
Eu	0.009	0.001	0.002	0.005	0.001	0.002
Gd	n.d.	0.017	n.d.	0.022	0.003	0.011
Tb	n.d.	0.001	n.d.	0.005	0.0003	0.002
Dy	0.025	0.002	0.01	0.033	0.0003	0.016
Ho	0.006	0.001	0.003	0.008	0.0001	0.003
Er	0.013	0.002	0.004	0.026	0.001	0.007
Tm	0.004	0.0005	0.001	0.006	0.0003	0.003
Yb	0.031	0.004	0.01	0.049	0.0003	0.045
Lu	0.006	0.001	0.003	0.010	0.0003	0.011
Hf	0.144	0.003	0.11	0.004	0.0003	0.002
Ta	0.005	0.001	0.00	0.001	0.0004	0.000
Pb	0.216	0.003	0.15	0.522	0.002	0.205
Th	0.009	0.000004	0.01	0.039	0.00007	0.067
U	0.445	0.000058	0.18	0.368	0.00002	0.283

Appendix 2:

Appendix 2: Continued

Samples	CH 146 (Serp) (n=10)			CH 98 B (Iron oxides) (n=2)		
	Avg. analysis	Avg. DL	Standard deviation	Avg. analysis	Avg. DL	Standard deviation
	ppm	(99% confidence)		ppm	(99% confidence)	
Li	12.4	0.154	3.601	n.d.	0.002	n.d.
B	74.79	0.082	17.3	0.200	0.002	0.100
Si	43.0 (%)	0.001	1.310	0.03 (%)	0.00004	0.000
Ca	2833	14.753	6008	8.200	0.339	6.700
Sc	8.650	0.031	2.152	0.053	0.001	0.048
Ti	102	1.785	25.4	6.650	0.030	5.850
V	34.42	0.023	8.77	12.45	0.0004	10.75
Cr	1837	0.257	938	6149	0.006	5575
Co	147	0.030	45.07	20.45	0.001	17.05
Ni	581	0.586	259	161	0.081	99.50
Cu	10.04	0.061	10.5	0.115	0.001	0.085
Zn	29.50	0.241	5.66	66.00	0.005	56.00
As	7.529	0.101	2.13	0.460	0.002	0.130
Rb	0.086	0.021	0.015	0.039	0.0003	0.037
Sr	5.659	0.012	7.66	0.015	0.0002	0.011
Y	0.336	0.003	0.166	0.004	0.0001	0.003
Zr	0.401	0.023	0.158	0.008	0.0003	0.007
Nb	0.013	0.004	0.004	0.008	0.0001	0.007
Sb	0.587	0.012	0.191	0.015	0.0003	0.005
Cs	0.119	0.008	0.039	0.003	0.0001	0.002
Ba	2.853	0.055	1.050	0.012	0.0003	0.009
La	0.014	0.002	0.011	0.001	n.d.	0.000
Ce	0.029	0.003	0.018	0.005	0.00001	0.000
Pr	0.005	0.003	0.005	0.000	n.d.	0.000
Nd	0.024	0.006	0.021	0.054	0.0001	0.052
Sm	0.018	0.017	0.000	0.002	n.d.	0.000
Eu	0.011	0.004	0.006	0.003	0.00004	0.000
Gd	0.053	0.016	0.040	0.002	0.00021	0.000
Tb	0.006	0.002	0.003	0.000	0.00002	0.000
Dy	0.051	0.002	0.022	0.001	0.00012	0.001
Ho	0.013	0.001	0.006	0.000	n.d.	0.000
Er	0.046	0.001	0.019	0.001	0.00008	0.001
Tm	0.009	0.002	0.003	0.001	0.00001	0.001
Yb	0.066	0.003	0.024	0.002	0.00005	0.000
Lu	0.014	0.001	0.006	0.000	0.00002	0.000
Hf	0.021	0.004	0.007	0.002	0.00002	0.001
Ta	n.d.	0.003	n.d.	0.000	0.00003	0.000
Pb	0.899	0.006	1.58	0.083	0.00013	0.073
Th	0.002	0.00015	0.001	0.003	0.00003	0.002
U	0.026	0.00039	0.041	0.002	n.d.	0.001



# V. CARACTÉRISATION EXPÉRIMENTALE



*"Ne jamais tenter de reproduire une expérience réussie"*

Loi de Fett

# Chapitre 5

## Caractérisation expérimentale

<b>V.1.) Protocole expérimental .....</b>	<b>p. 237</b>
V.1.a.) Problématique et objectifs de l'étude .....	p. 237
V.1.b.) Moyens expérimentaux .....	p. 240
V.1.c.) Préparation des échantillons .....	p. 242
Talc ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) .....	p. 242
Brucite ( $Mg(OH)_2$ ) .....	p. 242
Chrysotile-Lizardite ( $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ) .....	p. 242
Antigorite ( $Mg_{48}Si_{34}O_{85}(OH)_{62}$ ) .....	p. 244
Incorporation d'éléments mobiles .....	p. 244
Préparation des capsules expérimentales en or .....	p. 246
<b>V.2.) Résultats .....</b>	<b>p. 247</b>
V.2.a.) Bore et chlore .....	p. 247
V.2.b.) Antimoine .....	p. 250
<b>V.3.) Article 4: "The effect of chrysotile-nanotubes on the serpentine-fluid Li-isotopic fractionation" .....</b>	<b>p. 256</b>
Abstract .....	p. 257
1. Introduction .....	p. 257
2. Experimental and analytical methods .....	p. 259
2.1. Experimental .....	p. 259
2.2. Analytical .....	p. 261
2.2.1. Powder X-ray diffraction (XRD) .....	p. 261
2.2.2. Transmission electron microscopy (TEM) .....	p. 261
2.2.3. Infrared (IR) spectroscopy .....	p. 261
2.2.4. Multi collector-inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) .....	p. 262
3. Results .....	p. 262
3.1. Description of run products .....	p. 262
3.1.1. XRD .....	p. 262
3.1.2. TEM .....	p. 263
3.1.3. IR spectroscopy .....	p. 264
3.1.4. Li-contents measured by MC-ICP-MS .....	p. 266
3.2. Fractionation of Li-isotopes between serpentine varieties and fluid .....	p. 267
4. Discussion .....	p. 268
5. Conclusions .....	p. 270
References .....	p. 271
<b>V.4.) Conclusions et limites de la méthode .....</b>	<b>p. 274</b>

Ce chapitre est le résultat d'une collaboration, entre le LGCA Grenoble et le GFZ Potsdam, débutée dans le cadre de cette co-direction de thèse sous l'impulsion de S. Guillot et B. Wunder. Cette collaboration fut financée par le programme franco-allemand PROCOPE, ainsi que par une aide à la mobilité allouée par l'Université Joseph Fourier - Grenoble I. Les principaux résultats de cette collaboration sont synthétisés dans la publication suivante :

**“The effect of chrysotile-nanotubes on the serpentine-fluid Li-isotopic fractionation”**

par B. Wunder, F. Deschamps, A. Watenphul, S. Guillot, A. Meixner, R.L. Romer, et R. Wirth (publié dans *Contributions to Mineralogy and Petrology* - doi: 10.1007/s00410-009-0454-x).

---

### V.1.) Protocole expérimental

#### V.1.a.) Problématique et objectifs de l'étude

En parallèle aux études *in situ* menées par ablation laser sur des serpentinites naturelles, nous avons développés un protocole expérimental afin de qualifier et quantifier l'incorporation des éléments mobiles au sein des différents minéraux serpentineux (chrysotile, lizardite et antigorite). L'intérêt de l'approche expérimentale est de pouvoir travailler sur des systèmes géochimiques simplifiés tout en ayant un contrôle de la pression et la température. Les expériences ont été menées dans le système  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , dans une gamme de température allant de 200 à 500°C et pour des pressions allant de 0.2 à 4 GPa. Toutefois, on précisera que les phases serpentineuses sont difficiles à synthétiser car les temps de réactions sont extrêmement lents, et les synthèses se font en présence de fluides aqueux.

Les premières synthèses de phases serpentineuses ont essentiellement concernées les phases de basse pression et basse température (chrysotile et lizardite ; [Bowen & Tuttle, 1949](#) ; [Kitahara \*et al.\*, 1966](#) ; [Yoder, 1966](#) ; [Scarfe & Wyllie, 1967](#) ; [Yamamoto & Akimoto, 1977](#)). Les synthèses d'antigorites ont été plus problématiques. De nombreux auteurs ont reportés des travaux non concluants dans la littérature. Ainsi [Jasmund & Sylla \(1971\)](#) décrivent la synthèse d'antigorite dans des suspensions alcalines avant de reconnaître un an plus tard qu'ils n'avaient pas obtenu d'antigorite mais une ortho-serpentine à 6 couches ([Jasmund & Sylla, 1972](#)). [Korytkova & Makarova \(1972\)](#) ont partiellement transformés des



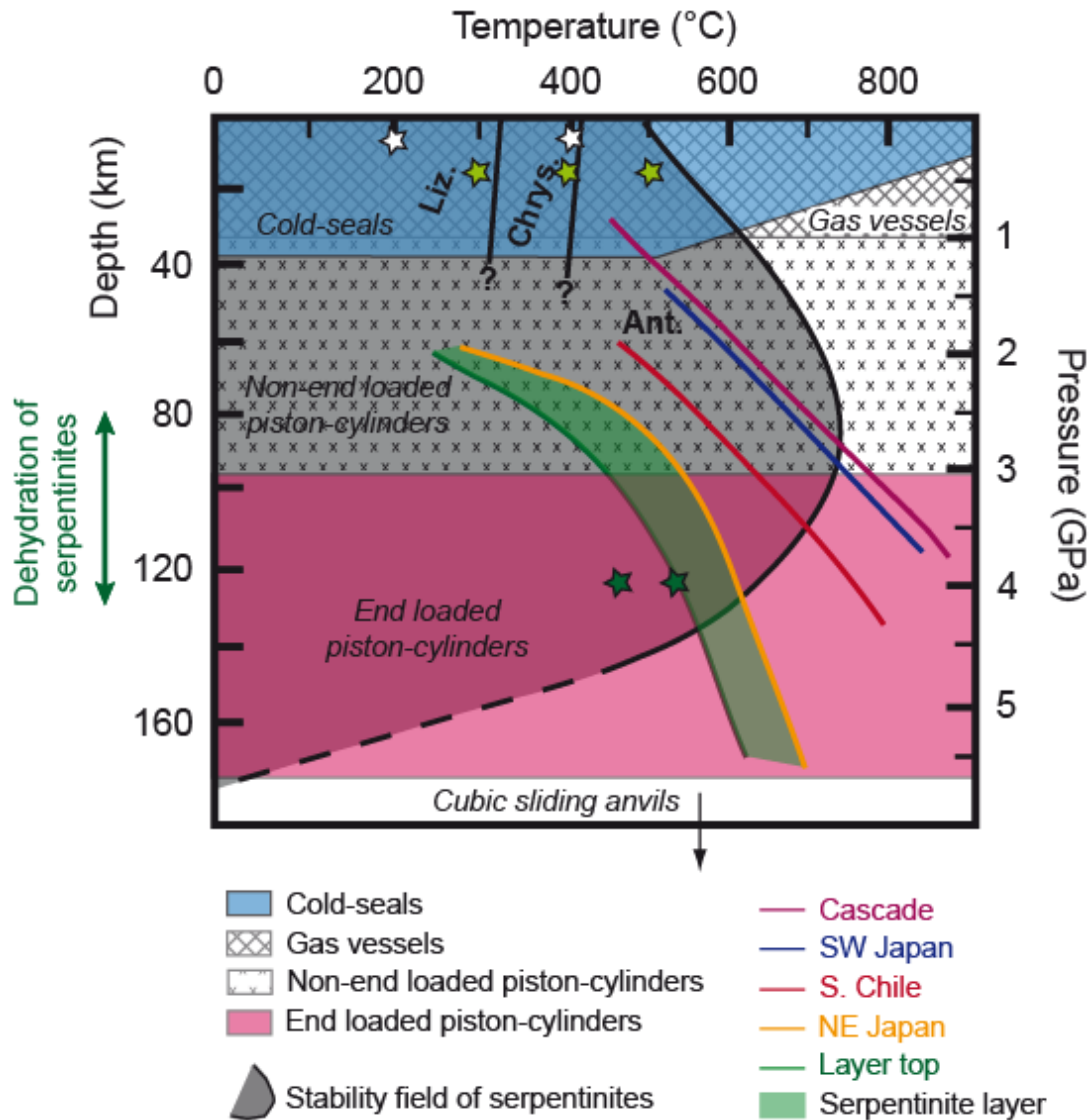
olivines naturelles en antigorite et chrysotile à 300°C et 300 atm après 3 jours de manipulations, et ce en présence de fluides enrichies en silices et en alcalins. [Iishi & Saito, 1973](#)) ont obtenu de l'antigorite à partir de gel comme matériel de départ (500°C ; 0.5-1.7 kbars ; 5 jours) mais toujours avec une quantité plus ou moins importante de chrysotile et forstérite. [Johannes \(1975\)](#) reporte la première synthèse d'antigorite en quantité appréciable, malgré des temps de synthèse excessivement longs (56 jours) à 15 kbars et 580°C. Sa composition de départ fut un mélange d'oxydes (SiO<sub>2</sub>, MgO) ou un mélange de talc et forstérite dopé avec 1% d'antigorite naturelle riche en Fe et Al. A noter que [Wunder & Schreyer \(1997\)](#) reportent des synthèses à partir de gels (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, >99%, Fluka ; Poudre de magnésium, >99.8%, Fluka 63040 ; méthode décrite par [Hamilton & Henderson, 1968](#)) dopés avec des antigorites naturelles comme matériel de départ, précisant qu'ils n'observent pas de manière claire la formation d'antigorite après plus de trois semaines de manipulations, et ce aux mêmes conditions P-T décrites par [Johannes \(1975\)](#).

Néanmoins, [Wunder & Schreyer \(1997\)](#) ont réussi à synthétiser des antigorites dans le système MSH à partir d'un mélange d'oxydes (poudre de MgO, 99.99%, Ventron 400208 + SiO, quartz pegmatitique, 99.99%, Heraeus Q-1 13) dopé avec des antigorites naturelles. Puis, [Wunder et al. \(1997\)](#) proposent la synthèse d'antigorite, toujours dans le système MSH, mais cette fois-ci à partir d'un mélange entre brucite et talc (+ 20% d'eau) dans les proportions stoechiométriques d'une antigorite  $m = 17$  (50 kbar, 500°C, 5 jours).

Comme nous avons pu le voir au cours des deux chapitres précédents, les phases serpentineuses jouent un rôle important sur le transfert et le recyclage des éléments mobiles en contexte de subduction. Si les études *in situ* par ablation laser sur des échantillons naturelles suggèrent fortement que les éléments mobiles sont portés par les serpentines (chrysotile, lizardite et antigorite), la taille du faisceau Laser utilisée reste malgré tout supérieure à la taille des minéraux analysés. Pour confirmer nos observations, nous avons synthétisés des phases serpentineuses dans un système géochimique simplifié (MSH) auquel nous avons rajouté un des éléments mobiles (Cl, B, Sb et Li).

Le but de cette approche est de comprendre et caractériser le comportement de certains éléments mobiles lors de leur incorporation, ou non, au sein des minéraux serpentineux. Pour ce faire, les synthèses des minéraux serpentineux se sont faites sur la base des travaux publiés par [Wunder et al. \(2005, 2006, 2007\)](#). Les expériences ont été réalisées dans le champ de stabilité des serpentines ( $T < 700^{\circ}\text{C}$  et  $0.2 < P < 4.0 \text{ GPa}$  ; [Ulmer & Trommsdorff, 1995](#) ; [Wunder & Schreyer, 1997](#)) suivant les méthodes décrites par [Wunder et al. \(1997, 2001\)](#) (mélange stoechiométrique d'oxydes ou mélange stoechiométrique entre brucite, talc, ou brucite et SiO<sub>2</sub>). Les synthèses ont été effectuées en autoclaves hydrothermales à joints froids ( $<5 \text{ kbars}$ ,  $<750^{\circ}\text{C}$ ) pour les synthèses de chrysotiles et lizardites, et en presse à piston cylindre ( $>40 \text{ kbars}$ ,  $>500^{\circ}\text{C}$ ) pour les synthèses d'antigorites

(Fig. V.1). Une fois les synthèses finies, les produits obtenus ont été analysés par diffraction X afin de qualifier les produits finaux.



**Figure V.1:** Diagramme de stabilité P-T des serpentinites (champ grisé, antigorite ; Ulmer & Trommsdorff, 1995 ; Wunder & Schreyer, 1997) en contexte de subduction. Sont aussi reportés les gradients géothermique de diverses zones de subduction (Fukao *et al.*, 1983 ; Furukawa, 1993 ; Peacock & Wang, 1999). Modifié d'après Hattori & Guillot (2003).

Les champs P-T définis pour les appareils expérimentaux ont été représentés par différentes figurés (bleu = autoclave hydrothermal à joint froid ; croisillon = autoclave gros volume ; croix et rose = presse à piston cylindre). Les étoiles représentent les conditions P-T de nos expériences (blanc = lizardite ; vert clair = chrysotile ; vert foncé = antigorite).

Durant ce travail, nous nous sommes intéressés principalement à quatre éléments mobiles. Comme nous avons pu le voir dans les chapitres III et IV, les éléments comme le B, Li et Sb sont des marqueurs préférentiels des interactions fluide/roche lors de la serpentinitisation. Nous avons donc tenté d'incorporer ces trois éléments au sein du réseau cristallin des serpentines. De plus nous nous sommes aussi intéressés au chlore. Cet

élément, que malheureusement nous n'avons pu analyser par HR-LA-ICP-MS, est aussi connu pour être enrichi dans les serpentinites (0.04-0.42 wt.% ; Earley, 1958 ; Stueber *et al.*, 1968 ; Coleman & Keith, 1971 ; Wicks & Plant, 1979 ; Rehtijarvi, 1984 ; Kimball *et al.*, 1985 ; Agrinier *et al.*, 1988 ; Hébert *et al.*, 1990 ; Mevel & Stamoudi, 1996 ; Anselmi *et al.*, 2000) et être un marqueur privilégié des interactions avec l'eau de mer.

De plus l'avantage d'éléments comme le lithium, bore ou le chlore est qu'ils possèdent des isotopes classiquement utilisés dans la géochimie classique, et ce afin de tracer des interactions fluides/roches. Quantifier de manière expérimentale le fractionnement de ces isotopes entre les fluides et les phases serpentineuses lors de leur formation nous paraît être un challenge intéressant pour la bonne compréhension du processus de serpentinisation.

### V.1.b.) Moyens expérimentaux

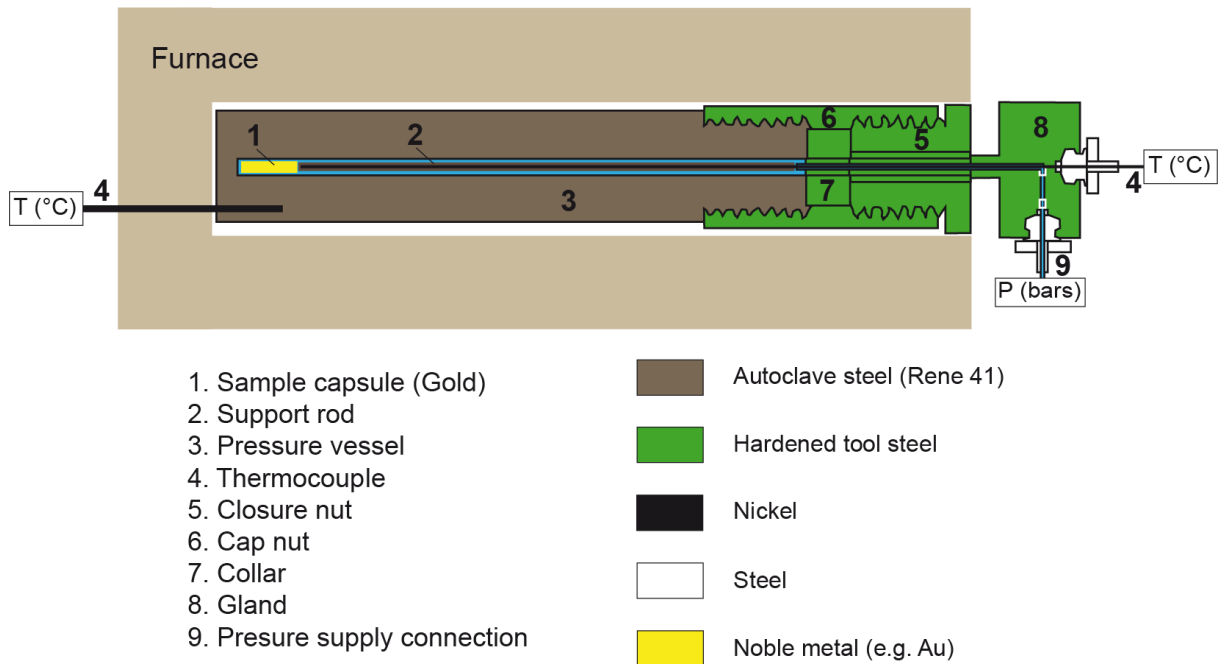
Les synthèses de basse pression (chrysotile et lizardite) ont été réalisées sur des autoclaves hydrothermales à joint froid au GeoForschungsZentrum (Postdam) pour des pressions de 2 et 4 kbars et des températures de 200 à 500°C (Fig. V.2)



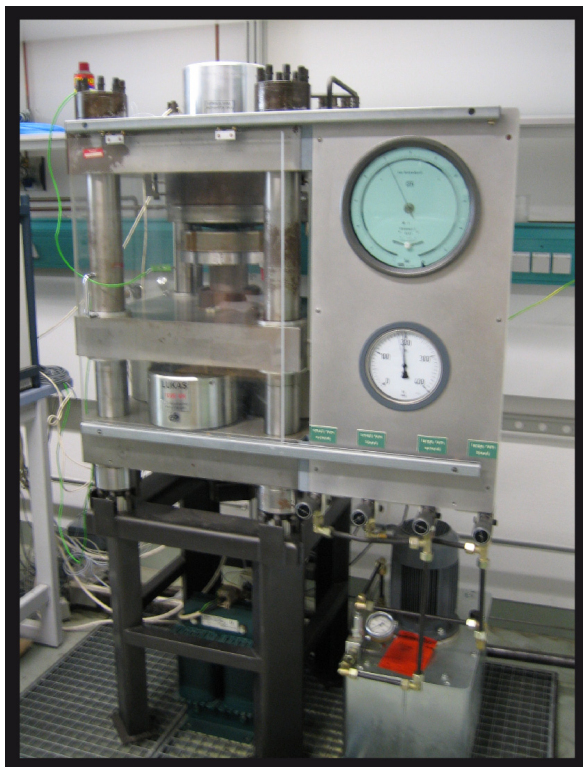
**Figure V.2:** Photographies des lignes hydrothermales à joint froid utilisées pendant cette étude (GeoForschungsZentrum Postdam).

Les préparations (capsule en or) sont placées dans un autoclave en métal, lui-même placé dans un four horizontal. La pression de confinement isotrope est assurée par un fluide aqueux. La mesure de la température se fait à l'aide d'un thermocouple placé à l'intérieur de l'autoclave, tandis que la pression est mesurée à l'aide d'un manomètre placé à l'entrée de l'autoclave (Fig. V.3).

## - Cross section of a hydrothermal cold seal pressure vessel -



**Figure V.3:** Coupe schématique du dispositif expérimental d'autoclave hydrothermale à joint froid.



**Figure V.4:** Photographie de la presse piston cylindre utilisée pendant ce travail expérimental (GeoForschungsZentrum Postdam).

Les synthèses de haute pression (antigorite) ont été réalisées quant-à elles sur une presse piston cylindre (GeoForschungsZentrum, Postdam) pour des pressions de 40 kbars et des températures allant de 450 à 500°C (Fig. V.4). Les échantillons (capsule en or) sont placés dans des capsules en sel et pyrophyllite, elles mêmes placées dans un four en graphite ou en acier assurant le chauffage interne. La pression est assurée par un simple piston que l'on presse contre un cylindre contenant le four en graphite. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple Ni-CrNi placé à proximité de la capsule en or contenant l'échantillon. A la fin de la manipulation, l'échantillon est refroidi (trempe) jusqu'à 200°C en moins de 15 s.



### V.1.c.) Préparation des échantillons

La préparation des échantillons s'est faite principalement selon trois méthodes : mélanges stoechiométriques oxyde ( $\text{SiO}_2$ ) + oxyde ( $\text{MgO}$ ), brucite + talc, ou talc + oxyde ( $\text{SiO}_2$ ) (Wunder *et al.*, 1997, 2001). Le talc et la brucite ont été synthétisés par nos soins avant les manipulations sur les phases serpentineuses.

#### • Talc ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ )

Le talc a été synthétisé à 40 kbars et 700°C, entre 2 et 6 jours, sur presse piston cylindre à partir d'un mélange stoechiométrique entre  $\text{MgO}$  et  $\text{SiO}_2$ . La poudre de  $\text{MgO}$  a été préalablement chauffée à 1050°C pendant 2 h, puis à 1500°C dans une capsule en rhodium/platinium pendant 1 h, afin de remobiliser le  $\text{CO}_2$  absorbé. Les oxydes sont mélangés et homogénéisés manuellement pendant  $\frac{3}{4}$  d'heure dans un moule en agate. Le mélange  $\text{MgO} + \text{SiO}_2$  (> 300 mg) est ensuite placé dans une capsule en or, préalablement nettoyé par chauffage (800°C pendant 2 jours), auquel on rajoute de l'eau en excès (> 10% du volume final). Après synthèse, les capsules sont ouvertes et la poudre analysée par diffraction X. Après analyse par rayons X, on a observé du talc triclinique avec toutefois une faible quantité d'enstatite et coésite (inférieure à 5%). La présence de ces deux dernières phases est sûrement due à un gradient de température au sein de la capsule en or (700°C au niveau des périphéries; environ 750°C au centre).

#### • Brucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )

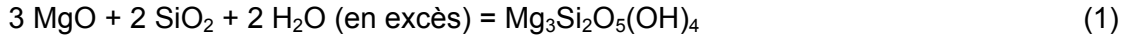
La brucite a été synthétisée à 30 kbars et 800°C pendant 2 jours sur presse piston cylindre à partir d'un mélange stoechiométrique entre  $\text{MgO}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . A noter que la brucite peut aussi être synthétisée dans des conditions hydrothermales (4 kbar, 700°C). La poudre de  $\text{MgO}$ , préalablement chauffée pour nettoyage, a été mélangée à de l'eau en excès. Après synthèse, les capsules sont ouvertes et la poudre analysée par diffraction X. En plus de la brucite, un faible pourcentage de périclase ( $\text{MgO}$ ) a été observé, sûrement due à une quantité non suffisante d'eau lors de la synthèse.

#### • Chrysotile-Lizardite ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )

Les synthèses de chrysotile et lizardite se sont faites suivant les méthodes décrites par Wunder *et al.* (1997, 2001). Les oxydes utilisés ont été systématiquement nettoyés afin d'enlever les éléments ( $\text{CO}_2$ ) absorbés à l'aide d'un four (600°C pendant 2-3 heures). Puis les oxydes ou phases minéralogiques ont été mélangés et homogénéisés manuellement dans un moule en agate pendant  $\frac{3}{4}$  d'heure.

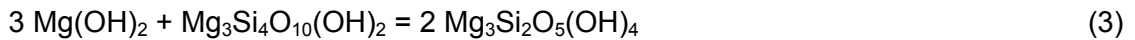
*- Mélange d'oxydes MgO + SiO<sub>2</sub>*

Les oxydes sont pesés à l'aide d'une balance électronique et mélangés ensemble suivant l'équation :



*- Mélange Brucite + Talc*

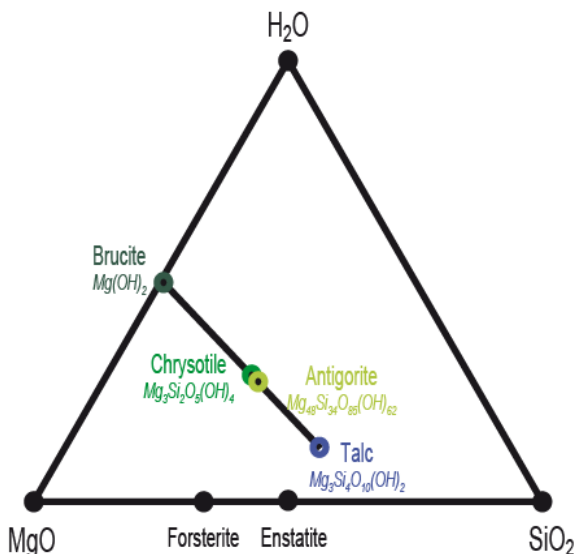
Les poudres de brucite et talc, préalablement broyées afin de réduire la taille des cristaux en vue d'augmenter la cinétique de réaction, sont pesées à l'aide d'une balance électronique et mélangées ensemble suivant l'équation (Fig.V.5) :



*- Mélange d'oxydes Brucite + SiO<sub>2</sub>*



Nous préciserons que le mélange brucite + SiO<sub>2</sub> a donné de meilleurs résultats lors des synthèses de serpentines comparé au mélange d'oxydes MgO + SiO<sub>2</sub>. Il est fort possible que la présence d'un nucléus présentant un réseau cristallin (brucite) joue un rôle important sur la cinétique de réaction.



**Figure V.5:** Phases sélectionnées (brucite, talc, chrysotile, antigorite, forstérite et ensatite) dans le système MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (MSH). Les rapports molaires MgO:SiO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O pour les serpentines et le talc sont les suivants : chrysotile 3:2:2, antigorite 48:34:31, talc 3:4:1.

La ligne noire montre la colinéarité de composition dans le système MSH des serpentines, talc et brucite.



## • Antigorite ( $Mg_{48}Si_{34}O_{85}(OH)_{62}$ )

Les synthèses d'antigorite ont uniquement été réalisées suivant la méthode du mélange brucite + talc décrite dans le paragraphe précédent. Seule la stoechiométrie du mélange change (Fig.V.5) :

### - Mélange Brucite + Talc



## • Incorporation d'éléments mobiles

L'ensemble des manipulations effectuées, ainsi que les conditions expérimentales, sont reportés dans la table V.1. Les produits finaux observés en fin de synthèse sont aussi précisés. Cette partie détaille le protocole suivi pour l'incorporation d'éléments mobiles de manière stoechiométrique au sein des serpentines. Les résultats de ces synthèses sont reportés dans les parties suivantes.

### - Chlore

Pour incorporer du chlore au sein des serpentines, nous avons choisi de rajouter de l'acide chlorhydrique (HCl) dilué (1% et 5%) directement au sein de la capsule en or lors de son remplissage.

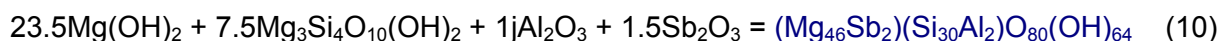
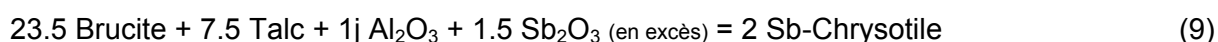
### - Antimoine

Pour l'incorporation de l'antimoine dans les serpentines, nous avons privilégié une substitution couplée avec de l'aluminium, considérant que l'antimoine, sous forme oxydé  $Sb^{3+}$ , pouvait s'incorporer en position octaédrique de par sa taille ionique ( $Mg^{2+} = 0.72 \text{ \AA}$  et  $Sb^{3+} = 0.76 \text{ \AA}$ ). A noter que  $Al^{3+}$  ( $0.39 \text{ \AA}$ ) se substitue en position tétraédrique à la place de  $Si^{4+}$  ( $0.26 \text{ \AA}$ ).

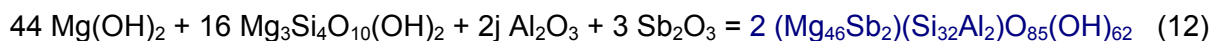
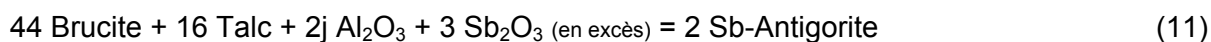


Lors de la préparation de notre poudre dans ce cas de figure, nous avons utilisé un mélange brucite + talc +  $Al_2O_3$  + Sb suivant les équations suivantes :

# Sb-Chrysotile : (*x 8 par rapport à l'équation théorique (2, 3) afin de faciliter la manipulation des équations*)



# Sb-Antigorite :



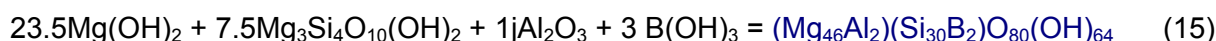
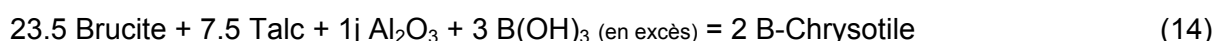
- Bore

Pour l'incorporation du bore dans les serpentines, nous avons là aussi privilégié une substitution couplée avec de l'aluminium, mais cette fois ci en considérant que le bore, sous forme oxydé  $\text{B}^{3+}$ , pouvait s'incorporer en position tétraédrique de par sa taille ionique ( $\text{Si}^{4+} = 0.11 \text{ \AA}$  et  $\text{B}^{3+} = 0.76 \text{ \AA}$ ). A noter que cette fois-ci  $\text{Al}^{3+}$  ( $0.54 \text{ \AA}$ ) se substitue en position octaédrique à la place de  $\text{Mg}^{2+}$  ( $0.72 \text{ \AA}$ ). Nous avons utilisé deux oxydes de bore différents durant nos préparations ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$ ).

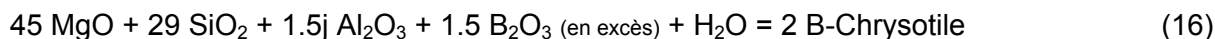


Lors de la préparation de notre poudre dans ce cas de figure, nous avons utilisé deux mélanges (oxyde  $\text{MgO} + \text{SiO}_2$  ou brucite + talc) +  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}$  suivant les équations suivantes :

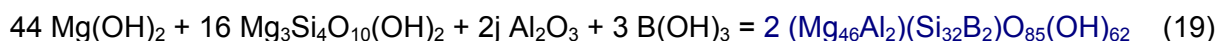
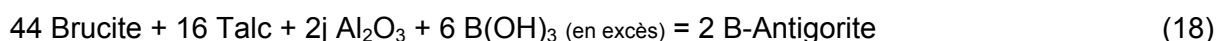
# B-Chrysotile : (x 8 par rapport à l'équation théorique (2, 3))



ou

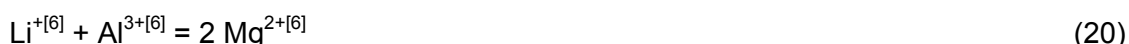


# B-Antigorite :

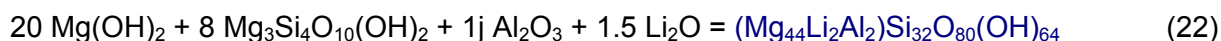
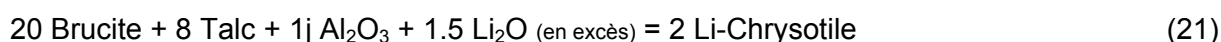


- Lithium

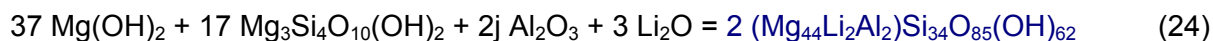
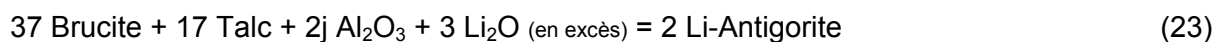
Pour l'incorporation du lithium dans les serpentines, nous avons privilégié cette fois une double substitution lithium/aluminium, en position octaédrique ( $\text{Mg}^{2+} = 0.72 \text{ \AA}$ ,  $\text{Al}^{3+} = 0.54 \text{ \AA}$  et  $\text{Li}^+ = 0.76 \text{ \AA}$ ).



# Li-Chrysotile : (x 8 par rapport à l'équation théorique (2, 3))



# Li-Antigorite :



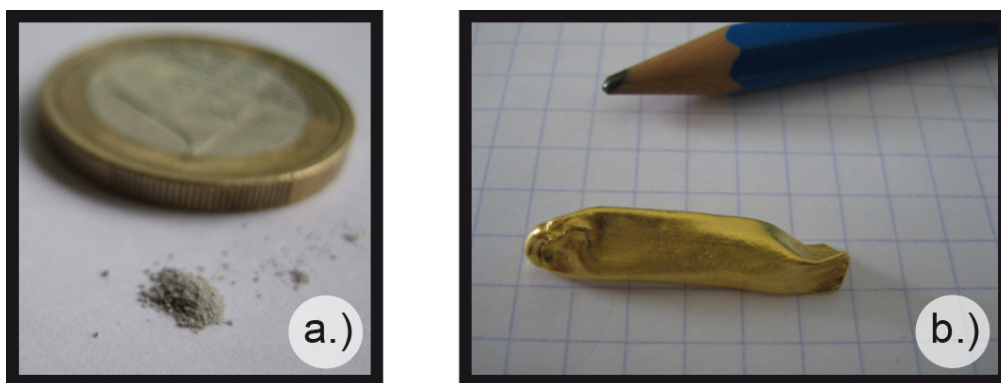
### • Préparation des capsules expérimentales en or

Une fois les mélanges d'oxydes prêts, on peut placer la poudre dans des capsules en or, car inerte, dont une des extrémités a été préalablement soudées à l'arc électrique. On ajoute premièrement de l'eau ultra-pure, distillée deux fois, légèrement en excès comparé aux proportions stoechiométriques. Puis on dépose la poudre, dont la quantité est parfaitement connue (une pesée de la capsule se fait après chaque étape). L'étape de la fermeture est certainement la plus délicate ; il s'agit de souder l'extrémité pliée de la capsule (Fig. V.6). Cependant la soudure à l'arc électrique a tendance à vaporiser l'eau présente dans la capsule. Pour palier à ce problème, la soudure se fait sur une capsule placée dans de l'eau avec des glaçons. Néanmoins, il arrive parfois que de l'eau s'évapore, entraînant de la poudre avec elle. Dans le meilleur des cas, la soudure ne peut se faire car l'or ne fond plus. Dans le pire des cas, la soudure explose, contaminant la poudre et compromettant la synthèse.

Une fois la capsule fermée, elle est placée dans une étuve à 100°C afin de s'assurer de l'étanchéité de la soudure par contrôle de son poids avant et après le chauffage. Le but étant de s'affranchir de toutes pertes de fluides.

Après manipulations, les capsules sont récupérées puis nettoyées à l'eau distillée dans un bain à ultrason afin d'enlever les résidus impropres liés à la manipulation (Fig. V.6.b). Les capsules sont pesées, puis leurs poids comparés à ceux obtenus après le chauffage à l'étuve en début d'expérience. Le but étant une fois de plus de s'assurer qu'il n'y a pas eu de perte de fluides pendant la synthèse, et donc que le système était bien fermé. L'ouverture des capsules se fait à l'aide d'une lame de cutter dans de l'eau chaude distillée deux fois. La poudre et le liquide sont prélevés à l'aide d'une micropipette et passés dans un filtre (*ce filtre étant composé d'un silicate boré, dans le cas des synthèses concernant l'incorporation de B, nous avons laissés décanter les poudres avant de prélever méticuleusement le fluide par pipetage*). Le but de cette manipulation étant de nettoyer la poudre (*leaching*) et de remobilisés dans le fluide les éléments non incorporés dans le système cristallin ; il va de soi que le fluide sera aussi analysé. La poudre est ensuite placée dans une étuve à 100°C afin de la sécher, puis passée sous une loupe binoculaire afin de piquer manuellement tous les résidus d'or laissés pendant l'ouverture de la capsule.

Une infime partie de la poudre est ensuite passée en diffraction X afin de caractériser le matériel obtenu.



**Figure V.6:** a.) Photographie de la poudre (phases serpentineuses) obtenue après une synthèse. On notera les quantités faibles obtenues durant ces manipulations ( $\approx 50$  mg au maximum). b.) photographie d'une capsule en or (3 cm de long pour 3 mm de diamètre) après synthèse, d'où l'aspect déformé.

## V.2.) Résultats

### V.2.a.) Bore et chlore

#### - Bore

Les expériences d'incorporation de bore dans les phases serpentineuses ont été un échec. La plupart des phases observées en fin de manipulation n'était pas des serpentines (talc, forstérite, enstatite), ou alors très mal cristallisées (large pic de diffraction aux rayons X) (Table V.1). On précisera toutefois que l'on a aussi observés dans certaines synthèses des phases riches en B (szaibelyite  $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ ). Il nous sera malheureusement impossible de conclure quant à l'incorporation de bore dans les serpentines en l'absence d'analyse *in situ*.

#### - Chlore

Les synthèses en présence de HCl ont principalement donné de l'antigorite (FD 4, 40 kbars, 450°C) ou un assemblage de chrysotile et de serpentine polygonale (FD 5, 4 kbars, 400°C) observé par dépôt goutte ou sur lames FIB à l'aide d'un microscope à transmission électronique (Figs. V.7, 8). Malgré l'absence pour le moment d'analyses *in situ* afin d'obtenir les concentrations en chlore dans les phases serpentineuses, la non observation de phases annexes pourrait suggérer que le chlore est bien intégré dans les serpentines. Les mesures préliminaires des concentrations du chlore dans les fluides récupérées lors du leaching de la poudre ont montré des concentrations moins importantes en chlore (0.21-1.69 mg/L) que (.../...)

**Table V.1:** (page suivante) Tableau synthétique où ont été reportées les synthèses effectuées durant ce travail (compositions de départ, conditions P-T, durée). Sont aussi mentionnées les phases finales obtenues, déterminées par diffraction rayons X (XRD) ou optiquement par microscopie à transmission électronique (TEM).

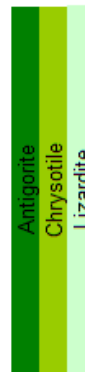
	Starting composition	Conditions			Products	Characterization
		P (kbar)	T (°C)	t (days)		
FD4 (a & b)	Brucite + Talc + HCl 1(a) and 5%(b)	40	450	14	Antigorite and small amount of brucite	XRD - TEM
FD5 (a & b)	Brucite + Talc + HCl 1(a) and 5%(b)	2	400	16	Mainly chrysotile, polygonal serpentine	XRD - TEM
FD13 (a & b)	Brucite + Talc + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	500	25	Antigorite, chrysotile, forsterite (<10%), small but significant amount of Mg <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Bystromite, SB5+) in FD 13b	XRD - TEM
FD14	Brucite + Talc + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	400	23	Serpentine phases (mainly chrysotile) and Sb-phase	XRD - TEM
FD9 (a & b)	Brucite + Talc + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Li <sub>2</sub> O	40	500	22	Pure serpentine phase (antigorite, chrysotile), trace of forsterite	XRD - TEM
FD10	Brucite + Talc + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Li <sub>2</sub> O	4	400	14	Pure serpentine phase (chrysotile, lizardite), trace of forsterite	XRD - TEM
FD21 a	Brucite + SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Li <sub>2</sub> O	4	500	34	Pure serpentine phase (chrysotile, lizardite)	XRD - TEM
FD21 b	Brucite + SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Li <sub>2</sub> O	4	400	26	Pure serpentine phase (chrysotile, lizardite)	XRD - TEM
FD21 c	Brucite + SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Li <sub>2</sub> O	4	300	31	Pure serpentine phase (chrysotile, lizardite)	XRD - TEM
FD21 d	Brucite + SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Li <sub>2</sub> O	2	200	31	Pure serpentine phase (lizardite, chrysotile), trace of forsterite	XRD - TEM
FD12	Brucite + Talc + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	4	400	24	Chrysotile, small amount of forsterite and talc (no B-phase)	XRD
FD15 (a & b)	Brucite + Talc + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	40	500	16	Pure antigorite and B bearing phase (Szabelyite, MgBO <sub>2</sub> (OH))	XRD
FD16 a	MgO + SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	4	500	21	Talc, forsterite, serpentine (small?) - (no pure serpentine phase)	XRD
FD16 b	MgO + SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	4	400	21	Talc, Forsterite (no serpentine phase)	XRD
FD16 c	MgO + SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	4	300	27	Talc, Forsterite (no serpentine phase)	XRD
FD16 d	MgO + SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2	200	34	Nearly amorphous, 3 broad peaks corresponding to serpentine	XRD
FD17 a	MgO + SiO <sub>2</sub> + 1.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	4	500	21	Mainly talc, serpentine traces, small amount of Enstatite, Forsterite?	XRD
FD17 b	MgO + SiO <sub>2</sub> + 1.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	4	400	21	Talc mainly, small amount of Enstatite, Forsterite?	XRD
FD17 c	MgO + SiO <sub>2</sub> + 1.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	4	300	27	Very broad peaks of serpentine + talc ?	XRD
FD17 d	MgO + SiO <sub>2</sub> + 1.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2	200	35	Very broad peaks of serpentine + talc ?	XRD
FD18 a	MgO + SiO <sub>2</sub> + 1.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	500	21	Mainly talc, serpentine traces, small amount of Enstatite, Forsterite?	XRD
FD18 b	MgO + SiO <sub>2</sub> + 1.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	400	21	Mainly talc, small amount of Enstatite, Forsterite?	XRD
FD18 c	MgO + SiO <sub>2</sub> + 1.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	300	27	Very broad peaks of serpentine + talc ?	XRD
FD18 d	MgO + SiO <sub>2</sub> + 1.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	200	35	Nearly amorphous, 3 broad peaks corresponding to serpentine	XRD
FD20 a	Brucite + SiO <sub>2</sub> + 1.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	500	34	Very broad peaks of serpentine + talc ?	XRD
FD20 b	Brucite + SiO <sub>2</sub> + 1.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	400	26	Very broad peaks of serpentine + talc ?	XRD
FD20 c	Brucite + SiO <sub>2</sub> + 1.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	300	31	Very broad peaks of serpentine + talc ?	XRD
FD20 d	Brucite + SiO <sub>2</sub> + 1.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	200	31	Nearly amorphous, 3 broad peaks corresponding to serpentine	XRD

40 kbar = end-loaded piston-cylinder

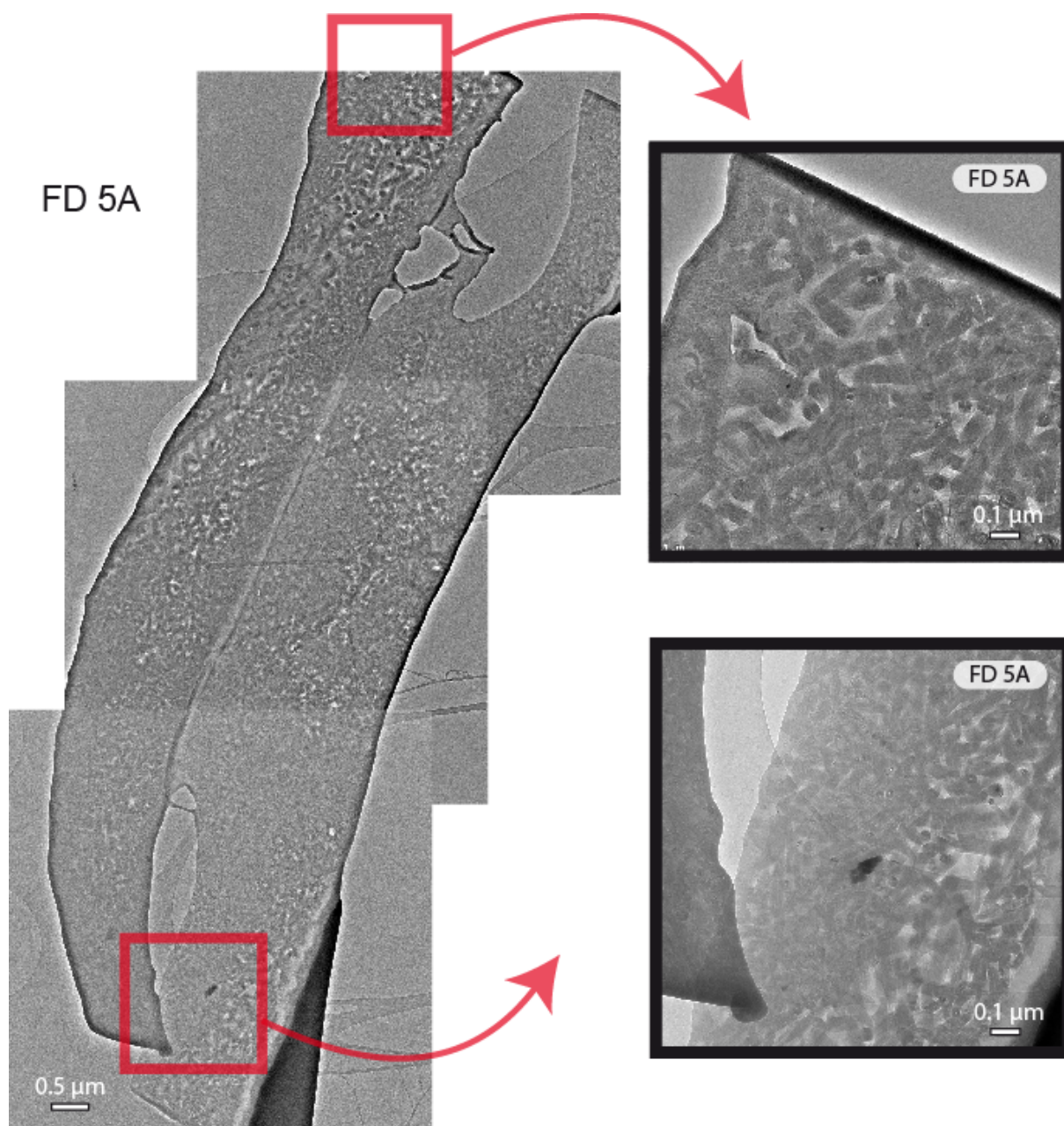
2-4 kbar = cold seal hydrothermal pressure vessels

XRD = X-ray diffraction

TEM = Transmission electron microscopy images



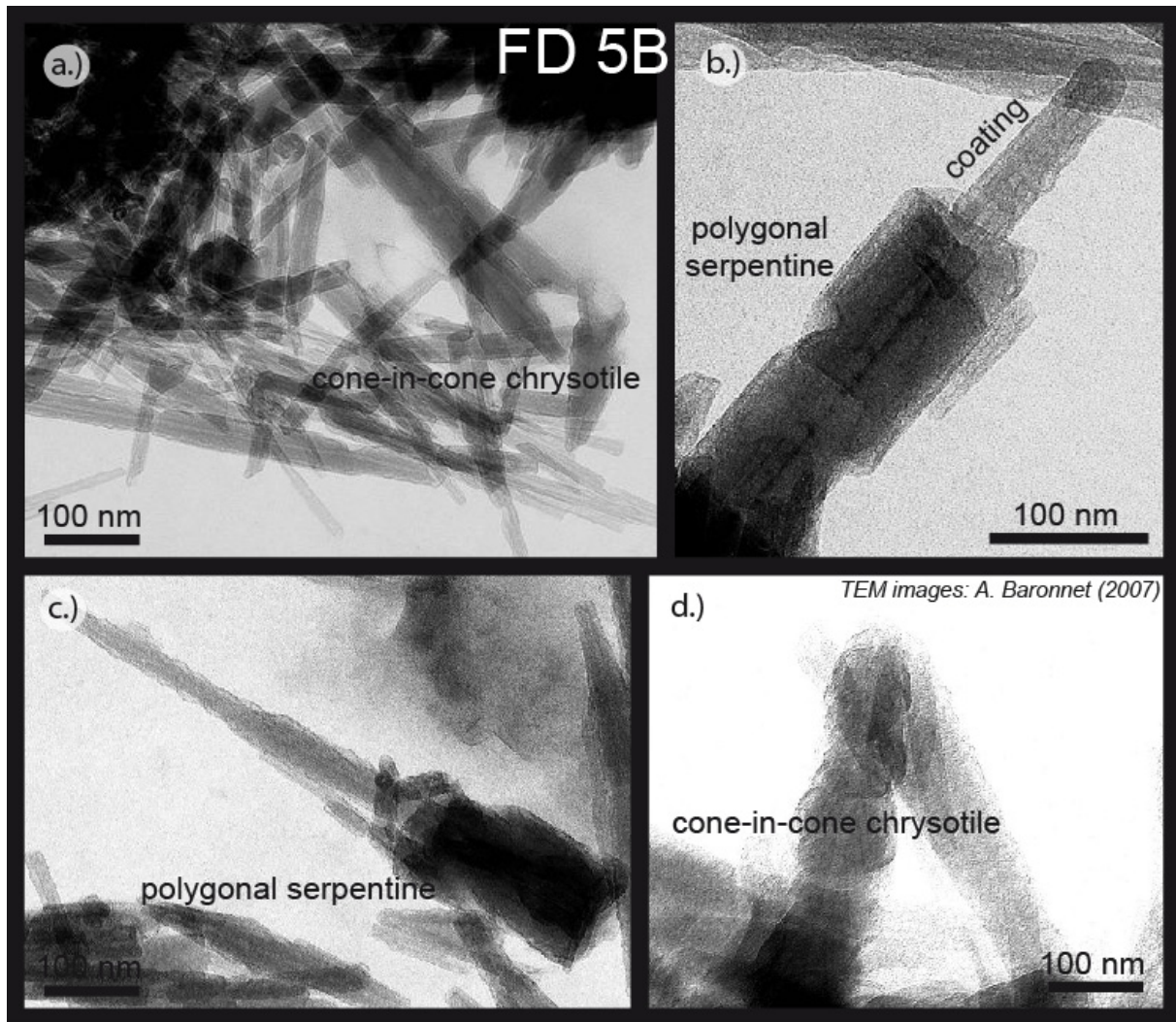




**Figure V.7:** Photographies TEM acquises sur une lame FIB de la synthèse FD 5A (chrysotile ; 400°C, 2 kbars, 16 jours) acquises par A.L. Auzende. On observe que la majorité du matériel est composé de tubes de chrysotiles.

celle calculée pour la solution d'HCl initiale (0.30-2.28 mg/L). Néanmoins nous préciserons que nous avons observé des cristaux cubiques de NaCl sur certain dépôt goutte lors des analyses au TEM. La présence de Na est problématique et reflète éventuellement une contamination par de l'eau non parfaitement distillée lors de la préparation des dépôts gouttes. Une fois de plus, en l'absence de mesure *in situ* qualitative et quantitative (le chlore étant trop léger pour être mesuré au TEM), nous ne pourrions conclure sur l'incorporation ou non de chlore dans les serpentines.





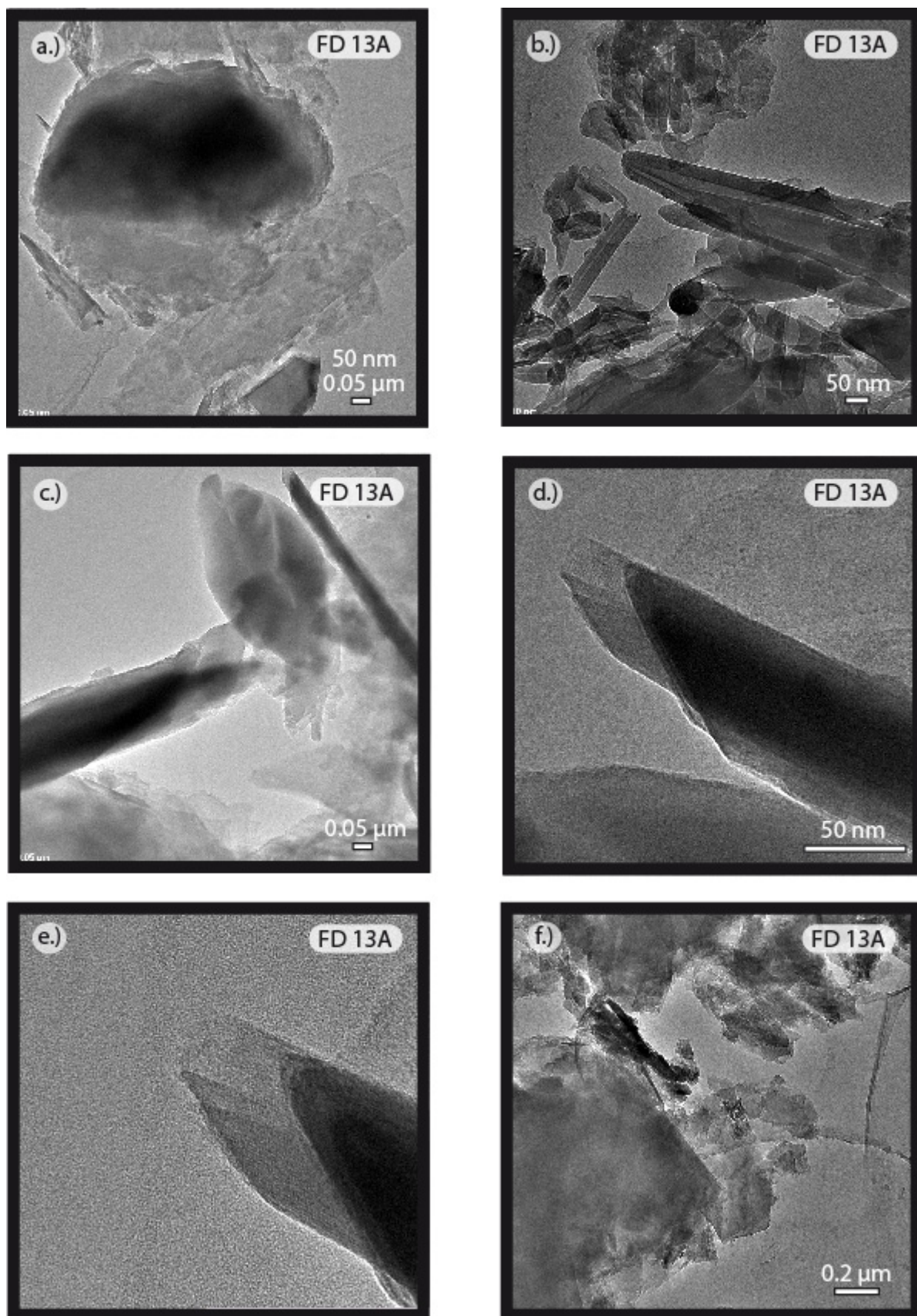
**Figure V.8:** Photographies TEM acquises sur les produits de la synthèse FD 5B (chrysotile ; 400°C, 2 kbars, 16 jours) acquises par A. Baronnet. On observe que la majorité du matériel est composé de chrysotile. Néanmoins, dans le détail, il s'agit d'un mélange entre des serpentines polygonales, des chrysotiles coniques et cylindriques. A noter que la plupart des cristaux sont enveloppés par une fine couche de matériel amorphe.

### V.2.b.) Antimoine

Les synthèses pour l'incorporation d'antimoine ont abouti à la formation de phases serpentineuses (Fig. V.9) associées à des oxydes d'antimoine (bystromite  $\text{Mg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ). On notera que la présence de chrysotile conique et de serpentine polygonale est très certainement due à l'incorporation d'aluminium dans notre système. Andreani *et al.* (2007) ont discuté ce phénomène sur la formation des serpentines polyédrales par rapport aux autres variétés, montrant toutefois des différences de concentration en Al entre les chrysotiles cylindriques et coniques.

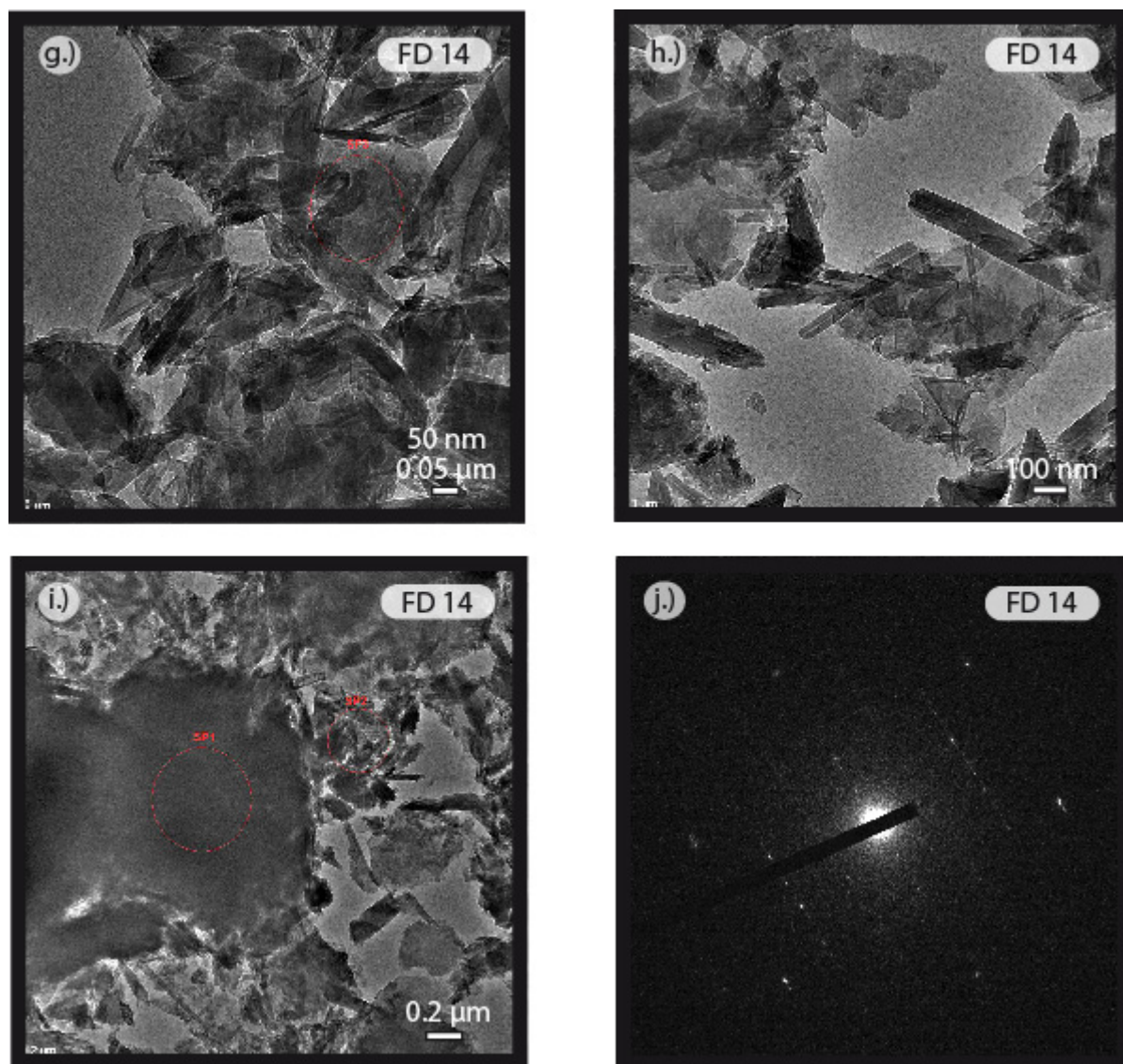
Nous avons pu quantifier les enrichissements en Sb au sein de ces synthèses à l'aide d'un TEM. Les cartographies que nous avons obtenues montrent clairement de fortes concentrations en Mg, Si et O, mais aussi un signal non négligeable en Al et Sb (Fig. V.10).

Nous noterons tout de suite que les cartographies de l'Or (capsules) et du chlore (eau) ne présentent qu'un bruit de fond. Les cartographies de Sb et Al semblent au dessus de ce bruit et présentent une répartition homogène de ces éléments sur la cartographie, plaidant en faveur d'une incorporation couplée de Sb et Al au sein des antigorites et chrysotiles. On notera qu'une cartographie (Fig. V.10, n° 3) sur l'échantillon FD 13A présente un cristal très riche en Sb, sans corrélation avec Al, et appauvri en Mg et Si. De toute évidence il s'agit d'un oxyde d'antimoine. L'aspect et la chimie particulier de cette oxyde, associés au signal homogène en Sb et Al obtenu sur les groupes de serpentine nous laisse suggérer que les serpentines peuvent incorporer de l'antimoine en substitution couplée avec l'aluminium, et ce malgré la cristallisation parallèle d'oxydes d'antimoine. Des analyses à la nano-SIMS sont prévues dans un futur proche afin de mesurer les concentrations en Sb dans les phases serpentineuses.



**Figure V.9:** Photographies TEM de la synthèse FD 13A (légende en page suivante).





**Figure V.9:** Photographies TEM acquises sur les produits des synthèses FD 13A (antigorite et chrysotile ; 500°C, 40 kbars, 25 jours) et FD 14 (chrysotile ; 400°C, 4 kbars, 23 jours) acquises par A.L. Auzende.

FD 13A : On observe des cristaux d'antigorite (a, c, f) associés à du chrysotile (b, c, d, e), parfois conique (b) et ou des serpentines polygonales.

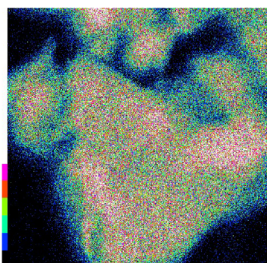
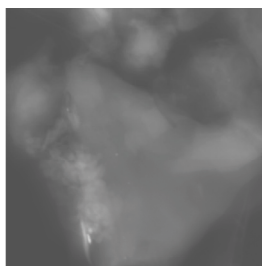
FD 14 : Cette synthèse est principalement constituée de chrysotile cylindrique (g, h), parfois conique et de lizardite (i). Les clichés de diffraction obtenus sur des cristaux de chrysotile confirment un état cristallographique ordonné.

**Figure V.10:** (page suivante) Cartographies chimiques obtenues par TEM des éléments Mg, Si, O, Al, Sb et Cl sur les produits des synthèses FD 13A (antigorite ; 500°C, 40 kbars, 25 jours) et FD 14 (chrysotile ; 400°C, 4 kbars, 23 jours). L'échelle des couleurs varie du blanc pour les fortes intensités au noir pour les faibles intensités, en passant par les couleurs violet, rouge, vert, bleu clair, bleu foncé pour une intensité décroissante.

## FD 13A

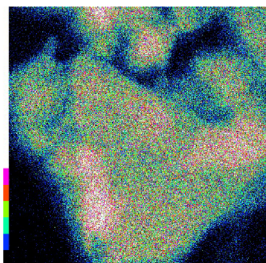
Brucite + Talc +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{Sb}_2\text{O}_3$   
(500°C - 40 kbar - 25 days -  
end loaded piston-cylinder)

## Sb-Antigorite



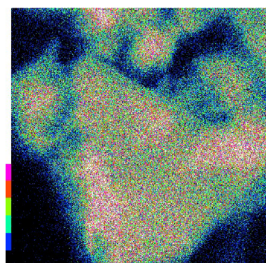
0.5  $\mu\text{m}$

Mg k



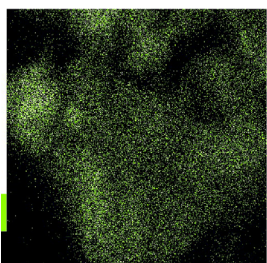
0.5  $\mu\text{m}$

Si k



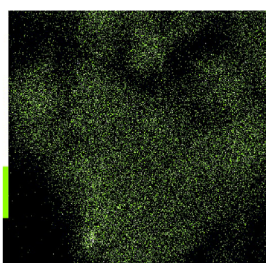
0.5  $\mu\text{m}$

O k



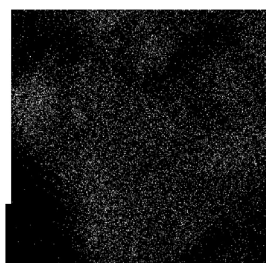
0.5  $\mu\text{m}$

Al k



0.5  $\mu\text{m}$

Sb l



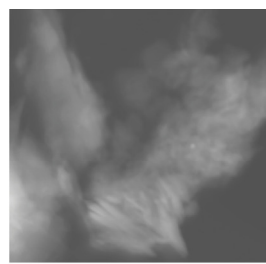
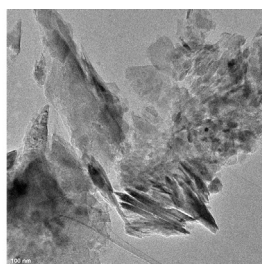
0.5  $\mu\text{m}$

Cl k

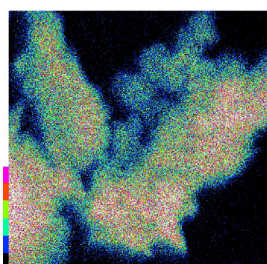
## FD 13A

Brucite + Talc +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{Sb}_2\text{O}_3$   
(500°C - 40 kbar - 25 days -  
end loaded piston-cylinder)

## Sb-Antigorite

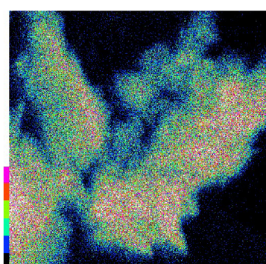


0.5  $\mu\text{m}$



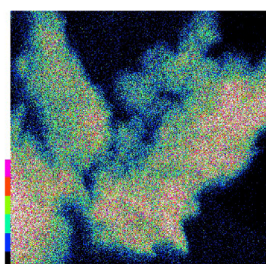
0.5  $\mu\text{m}$

Mg k



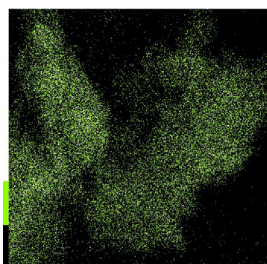
0.5  $\mu\text{m}$

Si k



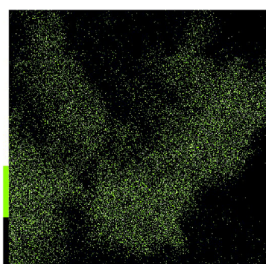
0.5  $\mu\text{m}$

O k



0.5  $\mu\text{m}$

Al k



0.5  $\mu\text{m}$

Sb l



0.5  $\mu\text{m}$

Au m

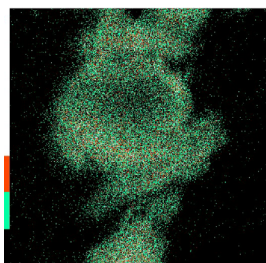
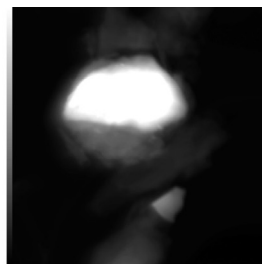
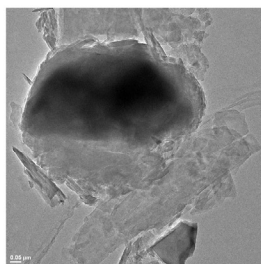


## FD 13A

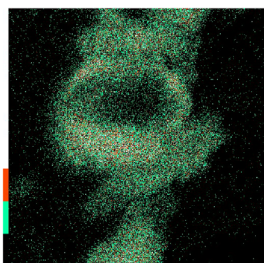
Brucite + Talc +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{Sb}_2\text{O}_3$

(500°C - 40 kbar - 25 days -  
end loaded piston-cylinder)

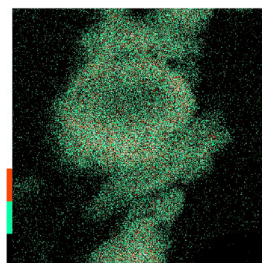
### Sb-Antigorite



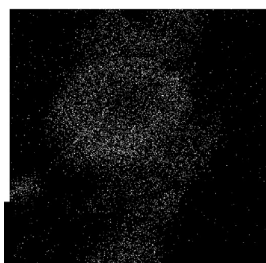
0.5 μm Mg k



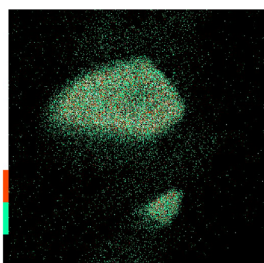
0.5 μm Si k



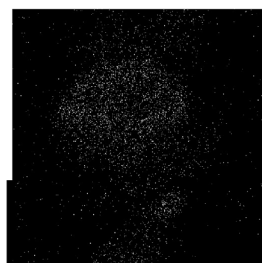
0.5 μm O k



0.5 μm Al k



0.5 μm Sb l



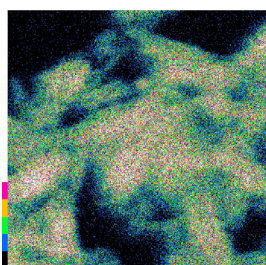
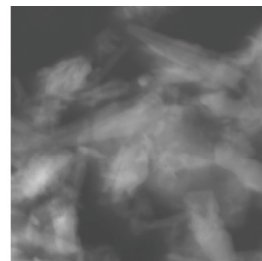
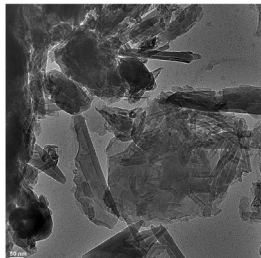
0.5 μm Au m

## FD 14

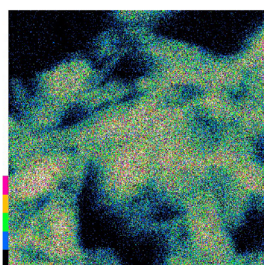
Brucite + Talc +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{Sb}_2\text{O}_3$

(400°C - 4 kbar - 23 days - cold  
seal hydrothermal pressure  
vessels)

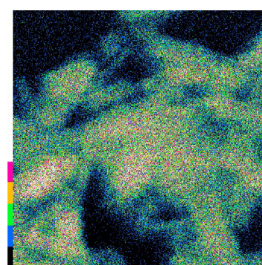
### Sb-Chrysotile



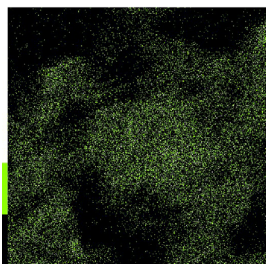
0.5 μm Mg k



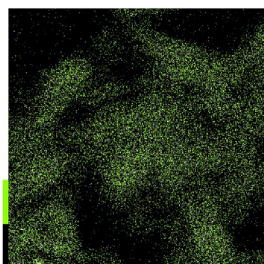
0.5 μm Si k



0.5 μm O k



0.5 μm Al k



0.5 μm Sb l



0.5 μm Cl k



**V.3.) Article 4 - Published in *Contributions to Mineralogy and Petrology***

(doi: 10.1007/s00410-009-0454-x)

**The effect of chrysotile nanotubes on the serpentine-fluid**

**Li-isotopic fractionation**

Bernd WUNDER<sup>(1),\*</sup>, Fabien DESCHAMPS<sup>(2)</sup>, Anke WATENPHUL<sup>(1)</sup>, Stéphane GUILLOT<sup>(2)</sup>,

Anette MEIXNER<sup>(1)</sup>, Rolf L. ROMER<sup>(1)</sup>, Richard WIRTH<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> German Research Centre for Geosciences GFZ Potsdam, Telegrafenberg, D-14473 Potsdam, Germany

<sup>(2)</sup> Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, CNRS, Université Grenoble I, 1381 rue de la Piscine, 38041 Grenoble Cedex 09, France

\*Corresponding author. Tel: +49-331-288-1412; fax: +49-331-288-1402.

E-mail address: wunder@gfz-potsdam.de (B. Wunder)

**ABSTRACT**

We determined the lithium isotope fractionation between synthetic Li-bearing serpentine phases lizardite, chrysotile, antigorite, and aqueous fluid in the P,T range 0.2 - 4.0 GPa, 200 - 500°C. For experiments in the systems lizardite - fluid and antigorite - fluid,  $^7\text{Li}$  preferentially partitioned into the fluid and  $\Delta^7\text{Li}$ -values followed the T-dependent fractionation of Li-bearing mica - fluid (Wunder et al. 2007). By contrast, for chrysotile - fluid experiments  $^7\text{Li}$  weakly partitioned into chrysotile. This contrasting behavior might be due to different Li-environments in the three serpentine varieties: in lizardite and antigorite lithium is six-fold coordinated, whereas in chrysotile lithium is incorporated in two ways, octahedrally and as Li-bearing water cluster filling the nanotube cores. Low-temperature IR-spectroscopic measurements of chrysotile showed significant amounts of water, whose freezing point was suppressed due to the Li-contents and the confined geometry of the fluid within the tubes. The small inverse Li-isotopic fractionation for chrysotile - fluid results from intra-crystalline Li-isotope fractionation of octahedral  $\text{Li}^{[6]}$  with preference to  $^6\text{Li}$  and lithium within the channels ( $\text{Li}^{[\text{Ch}]}$ ) of chrysotile, favoring  $^7\text{Li}$ .

The nanotubes of chrysotile possibly serve as important carrier of Li and perhaps also of other fluid-mobile elements in serpentinized oceanic crust. This might explain higher Li abundances for low-T chrysotile-bearing serpentinites relative to high-T serpentinites. Isotopically heavy Li-bearing fluids of chrysotile nanotubes could be released at relatively shallow depths during subduction, prior to complete chrysotile reactions to form antigorite. During further subduction, fluids produced during breakdown of serpentine phases will be depleted in  $^7\text{Li}$ . This behavior might explain some of the Li-isotopic heterogeneities observed for serpentinized peridotites.

**Keywords:** Li isotopes; Isotope fractionation; Serpentine phases; Lizardite; Chrysotile; Nanotubes; Antigorite; Subduction zone

**1. INTRODUCTION**

Serpentinites are the main product of hydrothermal seawater alteration of ultramafic rocks, notably at slow- and ultra-slow spreading ridges. Subduction of serpentinized oceanic lithosphere provides an important mechanism by which water is introduced into the deep mantle (Ulmer and Trommsdorff 1995; Wunder and Schreyer 1997). As serpentinites contain significant amounts of fluid-mobile elements such as B, Cl, Li, As, Sb, these rocks are also likely important for controlling the budgets of these elements in subduction zones (Tenthorey

and Hermann 2004; Barnes et al. 2008; Scambelluri et al. 2004; Agranier et al. 2007; Hattori and Guillot 2007).

The three different serpentine varieties lizardite, chrysotile, and antigorite form different structures as response to the misfit of their 1:1 layers composed of octahedral  $[\text{Mg}_3\text{O}_2(\text{OH})_4]^{2-}$  and tetrahedral  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ -sheets: Lizardite has a flat-layered structure and the misfit is accommodated due to incorporation of smaller ions, e.g.,  $\text{Li}^+$  and  $\text{Al}^{3+}$  for  $\text{Mg}^{[6]}$ , or larger ions, e.g.,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  for  $\text{Si}^{[4]}$ . The chrysotile structure is roll-layered and forms open tubes, where the tetrahedral component is on the inside of the rolled-up sheet. In the pure system  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (MSH), the chemical composition of these two polymorphs is  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . To minimize the structural misfit, antigorite forms wave-like structures with pressure- and temperature-dependent variation in the  $a$ -periodicity, and thus a range of slightly different chemical compositions (Wunder et al. 2001). Compositional variations of antigorite can be expressed by the formula  $\text{M}_{3m-3}\text{T}_{2m}\text{O}_{5m}(\text{OH})_{4m-6}$ , with M = octahedral cations Mg, Al, and Li, T = tetrahedral cations Si, Al, and B, and m = number of tetrahedra in a single chain along the wavelength  $a$  (Kunze 1961).

The stabilities of lizardite and chrysotile in the system  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  are not well constrained due to sluggish reaction kinetics among serpentine minerals. Both polymorphs can be present concomitantly and form at sub-seafloor environments down to depths corresponding to temperatures up to  $400^\circ\text{C}$  (Mével 2003). During ongoing subduction of serpentinized oceanic lithosphere, lizardite and chrysotile transform to the high-pressure variety antigorite (Evans et al. 1976). Above  $660^\circ\text{C}$  (the temperature mainly depends on the Al-content of the serpentine phase) antigorite breaks down to chlorite, clinopyroxene, and olivine (Bromiley and Pawley 2000). This reaction produces large amounts of fluid, which trigger formation of melts, metasomatic processes, and seismicity in the overlying mantle wedge (Yamasaki and Seno 2003; Hattori and Guillot 2003; Rüpke et al. 2004).

Lizardite- and chrysotile-bearing serpentinites formed during oceanic floor serpentinization contain small but significant amounts of lithium up to maximum values of 27 ppm (Decitre et al. 2002; Benton et al. 2004; Agranier et al. 2007). Li-contents from high-P antigorite-bearing serpentinites of up to 17 ppm (Scambelluri et al. 2004; Deschamps et al. 2009) suggest an abundance lower than in low-P and low-T serpentinites. Serpentinized oceanic peridotites have a remarkably, not well-constrained, inhomogeneous Li-isotopic composition, with  $\delta^7\text{Li}$  between -19 and +28‰ (Decitre et al. 2002; Benton et al. 2004). To our knowledge no systematic investigations of Li-isotopes from high-pressure antigorite bearing serpentinites have been carried out so far.

Strong fractionation of lithium isotopes during geological processes leading to natural variations larger than 60‰ (Tomascak 2004) stem from the large mass difference of about 17% between the two stable Li-isotopes  $^6\text{Li}$  and  $^7\text{Li}$ . In conjunction with the establishment of

methods for precise Li-isotope determination in the last few years, the isotopic composition of lithium in fluids and Li-bearing minerals has been increasingly used to study global-scale processes. However, applying Li-isotopes as powerful geochemical tracers, for example to unravel mass transfer processes in subduction zone environments, requires profound knowledge on T-dependent equilibrium Li-isotope fractionation among Li-bearing minerals and fluids.

Here we present first experimentally determined Li-isotope fractionation data between lizardite, chrysotile, antigorite, and aqueous fluid at 200 - 500°C and 0.2 - 4.0 GPa. We will show that significant differences in solid - fluid Li-fractionation exist between chrysotile and the two other modifications as result of varying Li-environments.

## 2. EXPERIMENTAL AND ANALYTICAL METHODS

### 2.1. Experimental

Serpentine phases generally incorporate lithium as trace element. Experimental data concerning Li-incorporation into serpentine are missing. This makes it difficult to design experiments for producing reliable data on Li-isotope fractionation. Generally, such experiments need a sufficient Li-reservoir in the fluid, so that the forming crystals are isotopically unzoned. This has been recently demonstrated for boron and its isotopes in B-isotope fractionation experiments among tourmaline and fluid (Meyer et al. 2008; Marschall et al. 2009). On the other hand, Li-concentrations in the fluid at given P and T of the experiment are chosen such that lithium remains in the fluid during quenching and no other solid phase with significant quantities of lithium is formed beside serpentine.

Lithium isotope fractionation between serpentine phases and fluid was determined by crystallizing mixtures of  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , synthetic brucite,  $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ , either synthetic talc,  $(\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$  in #9, #10 and #22 or  $\text{SiO}_2$  in #21c, #21d (Table 1) in the presence of excess water. Prior to the Li-isotope fractionation experiments, talc was synthesized as single phase material at 3.0 GPa, 700°C after 48 hours from a gel of  $3\text{MgO} - 4\text{SiO}_2$  composition plus 20 wt.% of excess water, and brucite was synthesized at 0.4 GPa, 600°C, 24 hours from MgO plus 30 wt.% of excess water. In latter experiment about 5 wt.% of periclase (MgO) beside brucite was detected by X-ray powder diffraction. To incorporate Li into serpentine we chose the coupled substitution mechanism  $\text{Li}^{[6]} + \text{Al}^{[6]} \leftrightarrow 2\text{Mg}^{[6]}$ . For the high-pressure experiment #9, aimed to synthesize Li-bearing antigorite, the solid starting-materials were mixed in the stoichiometric composition of  $[(\text{Mg}_{44}\text{Li}_2\text{Al}_2)\text{Si}_{34}]\text{O}_{85}(\text{OH})_{62}$  with 0.5 mole %  $\text{Li}_2\text{O}$  in excess. This antigorite composition corresponds to a m-value of 17, which is the relevant composition for MSH-antigorite at 4.0 GPa, 500°C (Wunder et al. 2001). Solid starting-materials of all low-pressure experiments were mixed in the stoichiometric

composition of  $[(\text{Mg}_{44}\text{Li}_2\text{Al}_2)\text{Si}_{32}]\text{O}_{80}(\text{OH})_{64}$  except of #10 and #22, which had 0.5 mole %  $\text{Li}_2\text{O}$  in excess.

Run #	P [GPa]	T [°C]	t [d]	solid products	Li in fluid (ppm)	Li in solid (ppm)	Li atoms* (p.f.u.)	$^{6,7}\text{LiD}_{\text{fl/s}}$	isotopic composition of products [‰]		
									$\delta^7\text{Li}_{\text{solid}}$	$\delta^7\text{Li}_{\text{fluid}}$	$\Delta^7\text{Li}_{\text{solid-fluid}}$
9	4.0	500	22	Ant, Chr(tr), Fo(tr)	0.47	360	0.23	65	+14.1	+15.2	-1.1
10 <sup>(†)</sup>	0.4	400	14	Chr, Liz(tr), Fo(tr)	1.35	980	0.61 <sup>†</sup>	34	+15.8	+14.9	+0.9
21d	0.2	200	31	Liz, Chr(tr), Fo(tr)	10.9	440	0.27	83	+11.2	+15.3	-4.1
21c	0.4	300	31	Liz, Chr(tr)	10.0	220	0.14	151	+13.4	+16.2	-2.8
22 <sup>(†)</sup>	0.4	400	30	Chr, Liz(tr), Fo(tr)	1.16	1820	1.14 <sup>†</sup>	16	+15.1	+14.5	+0.6

**Table 1:** Summary of experiments and results of ICP-MS analyses.

- Abbreviations: Chr: chrysotile; Liz: lizardite; Fo: forsterite; Ant: antigorite; tr: traces; fl: fluid; s: solid; p.f.u.: per formula unit of serpentine composition of the dominant serpentine phase.
- Forsterite was identified by XRD, different serpentine varieties by TEM.
- \* calculated Li-contents of serpentine phases, under the assumption that all measured Li is incorporated structurally in octahedral coordination. However, for chrysotile-bearing samples (<sup>†</sup>) Li is partly incorporated as Li-water cluster filling the nanotubes (for further details, see text).
- 1 $\sigma$ -uncertainty in  $\delta^7\text{Li}_{\text{solid, fluid}}$  and  $\Delta^7\text{Li}_{\text{solid-fluid}}$  are 0.5 ‰ and 0.7 ‰, respectively.
- Assumed errors are larger than 10 % for Li-concentrations and  $^{6,7}\text{LiD}_{\text{fl/s}}$ -values.

For high-pressure synthesis of Li-bearing antigorite at 4.0 GPa, 500°C and 22 days (Table 1), about 20 mg of solid starting-material and additional 10 wt.% of water were sealed in an Au-capsule of 10 mm x 3 mm with a wall thickness of 0.25 mm. The experiment was performed using an end-loaded piston-cylinder apparatus with NaCl cell, pyrophyllite as pressure medium, and a steel furnace. The estimated pressure accuracy is about  $\pm 40$  MPa. Temperature was recorded with an accuracy of  $\pm 10^\circ\text{C}$  using a Ni-CrNi thermocouple placed closely to the capsule. The sample was quenched to 200°C in less than 15 seconds. For synthesis of Li-bearing chrysotile and lizardite about 40 to 60 mg of the solid starting mixtures and additional 10 wt.% of water were sealed in Au-capsules of 25 mm x 5 mm with a wall thickness of 0.5 mm. The experiments were performed at 0.2 to 0.4 GPa, 200 to 400°C for 14 to 31 days (Table 1) using standard cold-seal hydrothermal vessels. The temperature was controlled by Ni-CrNi thermocouples next to the sample position with an accuracy of  $\pm 5^\circ\text{C}$ . The pressure was measured with a calibrated strain gauge within an accuracy of  $\pm 5$  MPa. The experiments were quenched by cooling the autoclaves with compressed air to 100°C in less than 5 minutes.

After the experiments the capsules were cleaned, checked for leakage by weighting, and opened by piercing in 80°C hot doubly distilled water to give a total amount of 100 ml for #9, #10 and #22, and 20 ml for #21c and #21d. Solid products were separated from the fluids by filtration. Small possible amounts of solid nano-particles dispersed in the diluted fluid were



extracted with an ultracentrifuge at 50000 turns per minute for a few hours. Bulk fluid and centrifugate effluent were carefully separated from each other and both analyzed for their Li-isotope composition. Differences in  $\delta^7\text{Li}$  were always smaller than  $\pm 0.2\text{‰}$  indicating no significant nano-particles dispersion within the fluids.

### 2.2. Analytical

#### 2.2.1. Powder X-ray diffraction (XRD)

Solid run products were characterized by powder XRD using a Stoe Stadi P diffractometer in the  $2\Theta$ -range from 5 to  $125^\circ$  for  $\text{CuK}\alpha_1$ -radiation.

#### 2.2.2. Transmission electron microscopy (TEM)

Specific foils of about  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  thickness were cut from in epoxy embedded samples using a Fei FIB200 focused ion beam device with Ga-ion source. Details of the application of the FIB technique are given in [Wirth \(2004\)](#). The foils were placed onto carbon grids for TEM analyses. Identification and characterization of the different serpentine types were performed with TEM Fei Tecnai G2 F20 X-Twin at 200 kV, equipped with a FEG electron source, a Fischione high angle annular field detector (HAADF), and a Gatan imaging filter (Tridiem) for acquisition of energy-filtered images. EDX analyses were performed by scanning the electron beam in a window of approximately  $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ .

#### 2.2.3. Infrared (IR) spectroscopy

Infrared spectroscopic measurements at room temperature were carried out on KBr pellets. 1 mg of the run products was ground and dispersed into 450 mg KBr. The homogenized mixture was cold-pressed under vacuum into 13 mm diameter pellets and dried for 2 days at  $170^\circ\text{C}$ .

The IR spectra were collected with a Bruker IFS 66v FTIR spectrometer equipped with a KBr-beamsplitter, a Globar light source, and a DTGS-detector in the spectral region  $4000$  to  $400\text{ cm}^{-1}$  with a resolution of  $2\text{ cm}^{-1}$ . Spectra were averaged over 256 scans.

Low-T IR measurements were carried out on thin sample films of about  $7\text{ }\mu\text{m}$  thickness. Ground sample material was dried for 2 days at  $100^\circ\text{C}$  to avoid fluid loss from the chrysotile nanotube cores (see below). Thin film preparation is described in detail in [Watenphul and Wunder \(2009\)](#). IR spectra were collected using a Hyperion microscope with a MCT detector attached to the Bruker spectrometer. The sample film was mounted on a glass carrier and placed into a Linkam FTIR600 heating/cooling stage for the microscope. Spectra were recorded between  $+20$  and  $-100^\circ\text{C}$  in the spectral region  $4000$  to  $3000\text{ cm}^{-1}$  with a resolution of  $1\text{ cm}^{-1}$  and averaged over 512 scans.

After linear background correction, band positions, full widths at half maximum (FWHM) and integrated intensities were determined using the program PeakFit by Jandel Scientific. The autocorrelation method (Salje et al. 2000) was applied to the low-T IR spectra in the spectral range 3500 to 3000  $\text{cm}^{-1}$  to obtain the water-ice transformation temperature. The content  $c$  of molecular water in the chrysotile tubes was calculated from the integrated intensities  $A_i$  of the water bands in the 20°C-spectrum using the equation  $c \text{ (wt.\% H}_2\text{O)} = A_i \text{ (cm}^{-1}) \cdot 1.8 / [t \text{ (cm)} \cdot D \text{ (g/cm}^3) \cdot 3\epsilon_i \text{ (cm}^{-2} \text{ per mol H}_2\text{O/L)}]$ , with  $t$  = sample thickness,  $D$  = density of chrysotile,  $\epsilon_i$  = integrated molar absorption coefficient (Libowitzky and Rossman 1997).

## 2.2.4. Multi collector-inductively coupled plasma mass spectroscopy (MC-ICP MS)

Lithium concentration and Li-isotopic composition of solid and fluid run products were determined by using a MC-ICP MS Neptune Thermofisher Scientific. Sample preparation, international rock standard, and seawater analyzed during this study to control the analytical procedure, operating conditions, and measurement procedure are nearly identical to those reported by Wunder et al. (2006) combined with the slight modifications described by Wunder et al. (2007). Isotopic analyses are given as per mil variations in the lithium composition of a sample relative to the lithium isotope standard NIST 8545, according to  $\delta^7\text{Li} = \{[(^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{sample}}/(^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{standard}}] - 1\} \cdot 1000$ . During this study, repeatedly measured through the whole chemistry, NIST 8545 show a  $\delta^7\text{Li}$  of  $-0.1 \pm 0.4\text{‰}$  ( $2\sigma$ ,  $n=2$ ). The  $1\sigma$ -uncertainty in  $\delta^7\text{Li}_{\text{solid,fluid}}$  is  $< 0.5\text{‰}$ ; the Li-isotope fractionation is defined as  $\Delta^7\text{Li}_{\text{solid-fluid}} = \delta^7\text{Li}_{\text{solid}} - \delta^7\text{Li}_{\text{fluid}}$ . The starting-material  $\text{Li}_2\text{O}$  had the Li-isotopic composition  $\delta^7\text{Li} = +14.8 \pm 0.5\text{‰}$ . Due to the presence of small Au-flakes from the sample containers, the determined Li-contents of solids are rather inaccurate and represent minimum-values. For Li-contents and calculated fluid/solid Li-partition coefficients  $^{Li}D_{\text{fl/s}}$  we estimate errors larger than 10%.

## 3. RESULTS

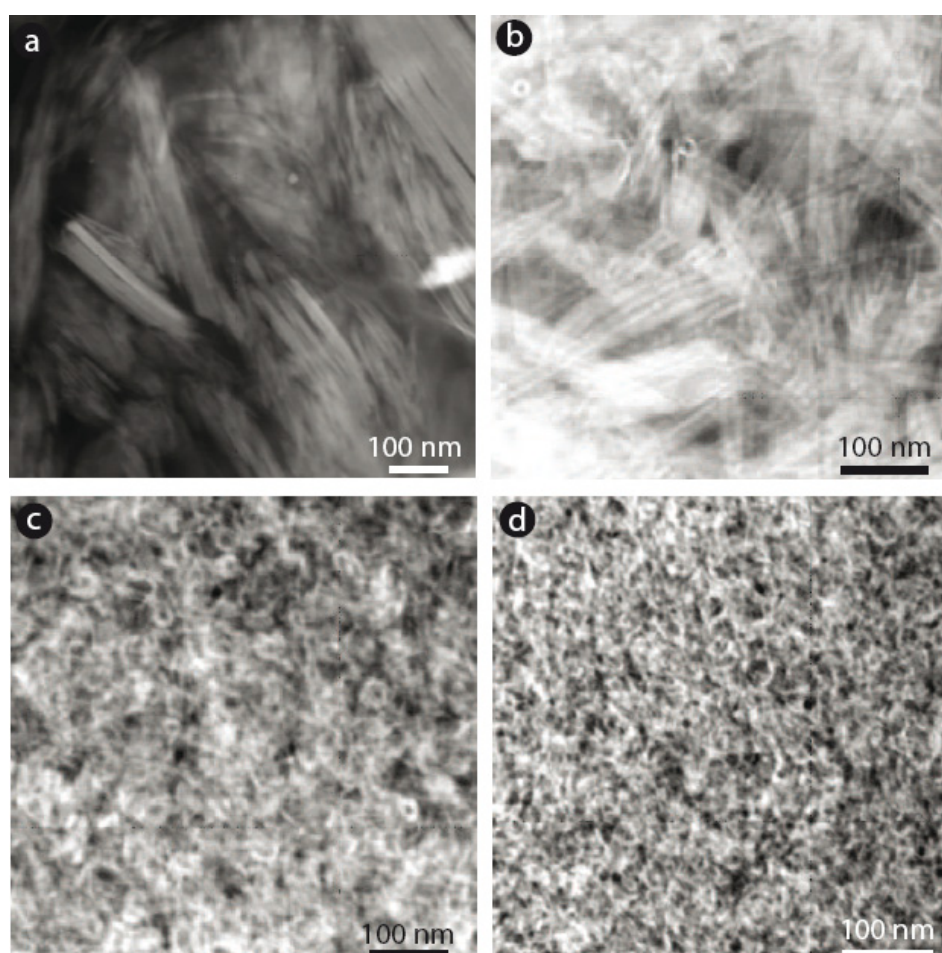
### 3.1. Description of run products

#### 3.1.1. XRD

As characterized by XRD, all experiments produced serpentine phases as the dominant solid phase along with traces of forsterite in runs #9, #10, #21d and #22 (Table 1). All serpentine reflections are very broad, indicating very small crystal sizes of the run products. The width of reflections hindered an unambiguous identification of the serpentine variety.

### 3.1.2. TEM

The morphology of serpentine phase formed during the experiments was characterized by TEM. We refer to the type of serpentine phase as later verified by IR (see below). No quench phase was detected. In the high-pressure experiment #9 mainly thin flakes of antigorite are visible (Figure 1a) together with minor amounts of chrysotile tubes. Both experiments #10 (Figure 1b) and #22, performed at 0.4 GPa and 400°C, yielded chrysotile tubes as major serpentine phase, together with small amounts of thin lizardite flakes. In the experiments performed at low temperatures of 300°C at 0.4 GPa (#21c) and 200°C at 0.2 GPa (#21d) very small and thin flakes of lizardite were synthesized together with traces of chrysotile in #21c (Figure 1c) and minor amounts of chrysotile in #21d (Figure 1d). In all experiments crystals of serpentine phases have nanometer dimensions, ranging from a few hundred nm for antigorite formed at 500°C (#9) to only a few nm for lizardite formed at 200°C (#21d). Chrysotile tubes have inner core diameters of 4 to 7 nm. The outer diameters of 15 to 35 nm are consistent with the presence of single- and double-tube structures (Foresti et al. 2005), respectively.



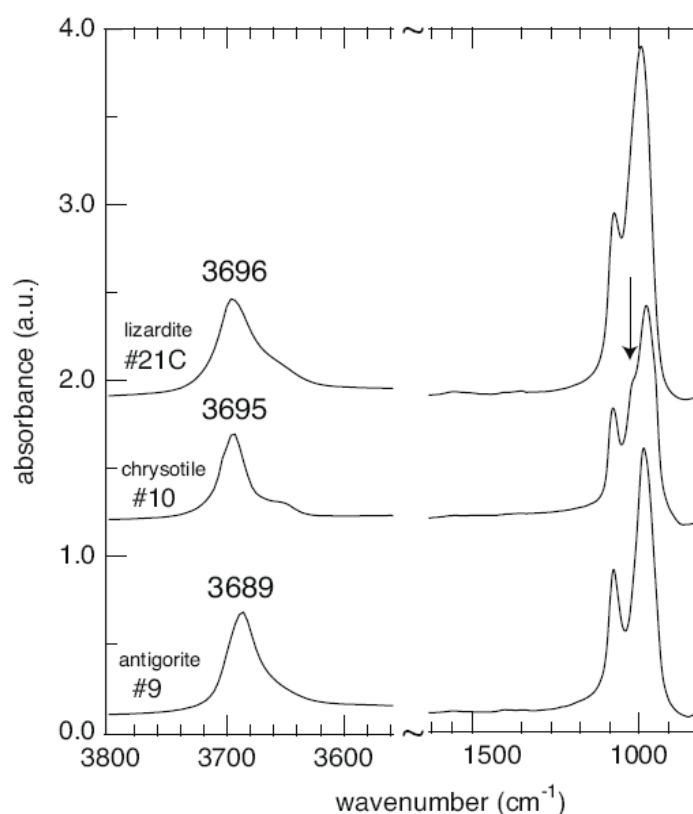
**Figure 1:** TEM (HAADF) images of (a) antigorite (#9, Table 1), (b) chrysotile (#10), (c) lizardite with traces of chrysotile (#21c), (d) lizardite (#21d).

As determined from EDX analyses, Al-contents do not vary significantly between serpentine phases from the different runs. The concentrations range between 1.3 and 2.7 wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , which correspond to about 1 to 2 Al per formula unit (based on 48 octahedral cations). Taking into account the Li-contents from ICP-MS measurements (see below, [Table 1](#)), the high Al-contents might indicate that beside the assumed  $^{[6]}\text{Li}_1$   $^{[6]}\text{Al}_1$   $^{[6]}\text{Mg}_{2.2}$  substitution, Al is also incorporated into the serpentine phases according to Tschermak's substitution.

In summary, the dominant serpentine phases formed in the experiments are lizardite at low pressures, 0.2 to 0.4 GPa, and low temperatures, 200 to 300°C, chrysotile at 0.4 GPa and 400°C, and antigorite at higher pressure, 4.0 GPa, and 500°C.

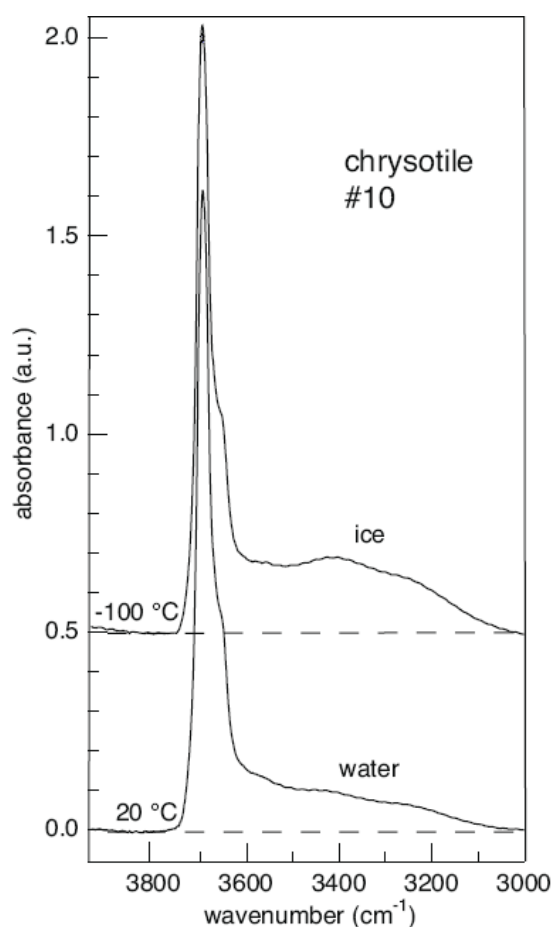
### 3.1.3. IR-spectroscopy

In [Figure 2](#) room temperature IR-spectra of the samples #9, #10 and #21c are shown, which exhibit predominantly the serpentine varieties antigorite, chrysotile, and lizardite, respectively. The main OH-band, which is attributed to hydroxyl neighboring  $\text{Mg}^{[6]}$  (outer OH-band after [Velde 1980](#)), occurs for antigorite ( $3689\text{ cm}^{-1}$ ) at lower wave numbers than for chrysotile ( $3695\text{ cm}^{-1}$ ) and lizardite ( $3696\text{ cm}^{-1}$ ). This is in accordance with [Lemaire et al. \(1999\)](#) and [Auzende et al. \(2004\)](#), who showed that the outer OH-band of antigorite has the lowest frequency of the three serpentine types. Further OH-bands in the range of the OH-stretching vibrations can partly be attributed to hydroxyls, for which the neighboring octahe-



**Figure 2:** Room temperature IR-spectra of #9 (antigorite), #10 (chrysotile), and #21c (lizardite). Spectra are offset for clarity. Arrow indicates typical band splitting for chrysotile in the frequency range of Si – O stretching vibrations (see text for further information).

-dral sites are filled with ions different than  $\text{Mg}^{2+}$  (Velde 1980). These OH-bands occur in each of the three spectra shown in Figure 2, indicating  $\text{Mg}^{[6]}$ -exchange according to substitution vectors  $^{[6]}\text{Li}_1$   $^{[6]}\text{Al}_1$   $^{[6]}\text{Mg}_{-2}$  and  $^{[4]}\text{Al}_1$   $^{[6]}\text{Al}_1$   $^{[4]}\text{Si}_{-1}$   $^{[6]}\text{Mg}_{-1}$ . The basic Si - O stretching frequencies of serpentine phases appear in the spectral range  $1100 - 900 \text{ cm}^{-1}$ . Without any tetrahedral Al-substitution for Si, generally three bands should occur for each serpentine type (Velde 1980; Balan et al. 2002). The antigorite and lizardite spectra in Figure 2 display only 2 bands, whereas in the chrysotile spectrum 3 bands are distinguishable. However, this is in agreement with Velde (1980) and Balan et al. (2002), who describe an overlap of the two lowenergy bands of antigorite and lizardite.



**Figure 3:** IR-spectra of pure chrysotile (#10) showing the transformation of molecular water in the nanotubes at 20°C to ice at -100°C.

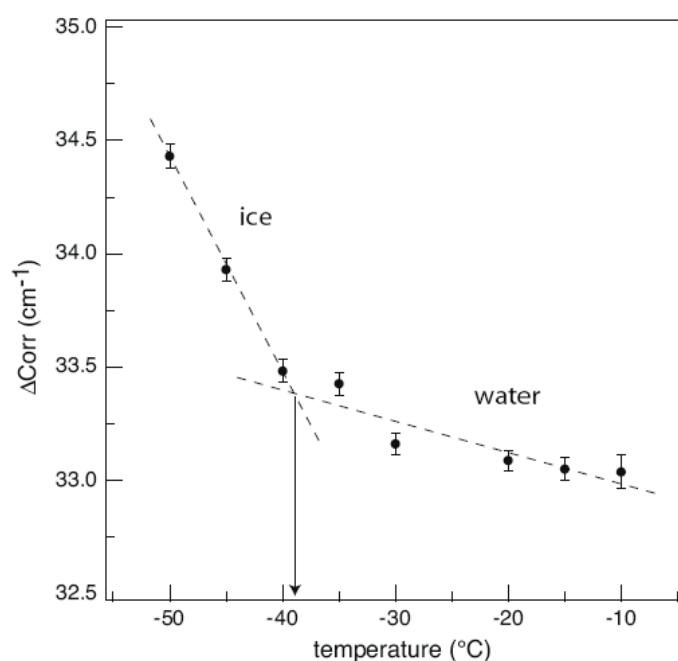
IR spectra at 20 and -100°C of the thin film of the mainly chrysotile-bearing sample #10 are shown in Figure 3. Broad OH-bands are visible in the spectral region  $3500$  to  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , which were not observed for lizardite- and antigorite-bearing samples. These bands are associated with molecular water at 20°C and with ice at -100°C. The water content of this sample was calculated from the integrated intensities at 20°C to about 1800 ppm  $\text{H}_2\text{O}$ .



We measured IR-spectra of sample #10 at various low temperatures between 20 and -50°C. The autocorrelation method (Salje et al. 2000) was applied on the taken low-temperature spectra to obtain effective linewidth of the complex overlapping band structure. The discontinuity in the changing behavior of the linewidths, expressed as  $\Delta\text{Corr}$  in Figure 4, indicates the phase transition from water to ice at about -39°C. This strong suppression of the freezing point of ice reveals the effect of dissolved Li in the fluid combined with the confined geometry of the Li-water clusters within the tubes, and absence of absorbed water.

### 3.1.4. Li-contents measured by MC-ICP MS

Li-values of solids determined by MC-ICP MS can solely be assigned to the individual serpentine phases because forsterite is only present as minor amount in four experiments and has low Li-concentrations. We determined Li-contents ranging from 220 to 1820 ppm (Table 1) for the five solid samples. The highest amounts of Li were determined for the two experiments mainly containing chrysotile (#10, #22).



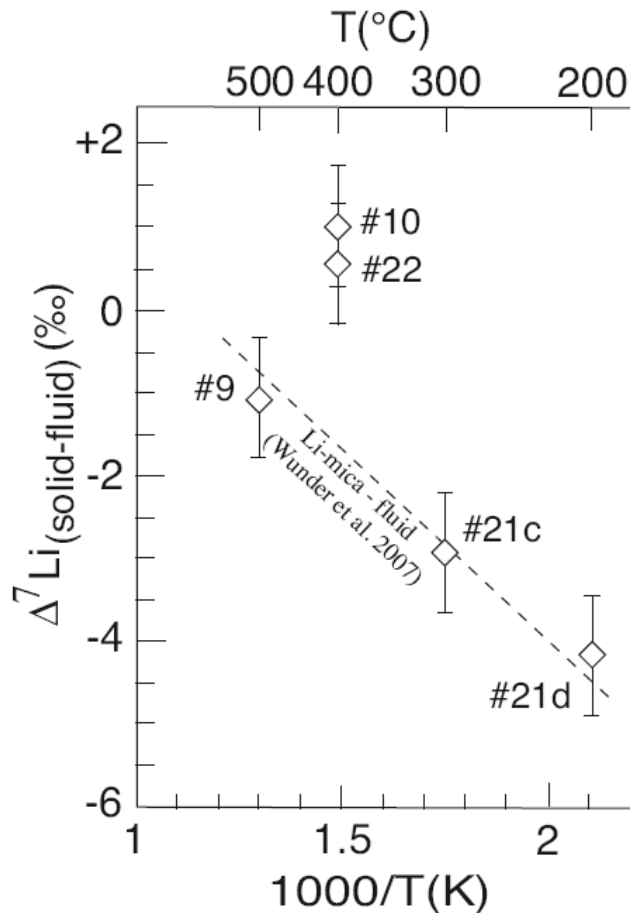
**Figure 4:** Variation of  $\Delta\text{Corr}$  with temperature obtained from autocorrelation analysis of the IR-spectra in the frequency range 3500 to 3000 cm<sup>-1</sup>. Dashed lines are derived from linear fits of the data points. Intersection of dashed lines indicates the suppressed transition temperature from water to ice (for more details see text); arrow points to the relevant temperature.

In all experiments, lithium preferentially partitioned into the fluid over the serpentine phases. Fluid/solid Li-partition coefficient  $^{Li}D_{fl/s}$  (Table 1) range from 16 for run #22 in which chrysotile formed as the main serpentine phase to 152 for the lizardite-bearing run #21c. Literature data of  $^{Li}D_{fl/s}$ -values for serpentine - fluid from experiments are lacking. Tenthorey and Hermann (2004) determined  $^{Li}D_{fl/s}$ -values of 100 for residual phases and fluids from antigorite breakdown at 3.0 GPa and 750°C.

Assuming that all measured Li is incorporated octahedrally according to the  $^{[6]}\text{Li}_1\text{ }^{[6]}\text{Al}_1$   $^{[6]}\text{Mg}_{-2}$  substitution and calculating the structural formulae for serpentine phases as given before for the stoichiometric compositions of the starting-materials on the basis of 48 octahedral cations, yielded 0.14 to 1.14 Li-atoms per formula unit (Table 1). However, as we will show below, these values do not apply for samples with chrysotile as main serpentine phase (#10, #22), because some of the Li form Li-water clusters in the channels of chrysotile.

### 3.2. Fractionation of Li-isotopes between serpentine varieties and fluid

Results of lithium isotopic fractionation of all experiments are summarized in Table 1 and in Figure 5. Due to small amounts of forsterite in some of the samples and its generally minute Li-contents, measured Li-isotope fractionation between bulk solids and fluids are not significantly affected by the presence of forsterite. Because of the much higher Li-concentration in the fluid than in coexisting solids,  $\delta^7\text{Li}_{\text{fluid}}$ -values are near the isotopic composition of the starting-material, except for #21c (Table 1), which has an unusually high  $\delta^7\text{Li}_{\text{fluid}}$ -value. The difference to the isotopic composition of the starting-material is within  $2\sigma$ -uncertainty. The other measured  $\delta^7\text{Li}_{\text{fluid}}$  -,  $\delta^7\text{Li}_{\text{solid}}$  -values and serpentine-fluid fractionation data fit within  $1\sigma$  -uncertainty.



**Figure 5:** Plot of experimentally determined isotopic fractionation of lithium versus reciprocal temperature between serpentine varieties and fluid. For comparison, the Li-isotope fractionation for Li-mica - fluid (Wunder *et al.*, 2007) is shown.

In experiments with lizardite or antigorite as main serpentine phase,  $^7\text{Li}$  preferentially fractionated into the fluid. As shown in [Figure 5](#), the corresponding  $\Delta^7\text{Li}$ -values follow the T-dependent fractionation recently determined for Li-mica - fluid ([Wunder et al. 2007](#)). On the contrary, in the two experiments #10 and #22 performed at 0.4 GPa and 400°C, with chrysotile crystallizing as the main serpentine phase,  $^7\text{Li}$  slightly favored the solid. Experimental conditions of these two experiments varied only in run-duration. They resulted in nearly identical Li-isotopic fractionation, indicating that isotopic equilibrium had been reached in the experiments.

### 4. DISCUSSION

There is overall agreement that the first order effect responsible for lithium isotope fractionation between solid and fluid is the change of octahedrally coordinated lithium in most silicates ([Wenger and Armbruster 1991](#)), except Li-staurolite ([Dutrow 1991](#)), to four-fold clustered  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -complexes in aqueous fluids ([Yamaji et al. 2001](#)). Furthermore, the lighter isotope should preferentially occupy the higher coordinated site ([Schauble 2004](#)). This is in particular the case for our experiments, which were all performed at low temperatures and where Li-isotope fractionation is not transport-controlled due to differences in diffusivities of light and heavy isotope, which is relevant at high temperatures (e.g., [Richter et al. 2003](#); [Lundstrom et al. 2005](#)). The pressures of our experiments are not high enough, to form significant amounts of Li-water cluster in the fluid that are higher coordinated than  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ , which would affect the extent of Li-isotope fractionation ([Jahn and Wunder 2009](#)). The good consistency of  $\Delta^7\text{Li}$ -values for antigorite - fluid and lizardite - fluid experiments with T-dependent  $\Delta^7\text{Li}$ -values of Li-mica - fluid ([Wunder et al. 2007](#)) indicates that (1) lithium is six-fold coordinated in antigorite and lizardite equally to Li-mica, (2) the bonding environments of Li are similar for all the three phyllosilicates, and (3) the small grain sizes of serpentine phases do not significantly affect the Li-isotope fractionation. Such grain size-dependent effects on Li-isotope fractionation have recently been described between clay minerals and fluids ([Williams and Hervig 2005](#)). The inverse fractionation of Li-isotopes relative to fluids in runs #10 and #22 indicates that the coordination of Li in chrysotile is lower than six-folded. Due to its single-valency and its large ionic radius of 0.76 Å ([Shannon 1976](#)), we exclude tetrahedrally coordinated Li in the structure of chrysotile and assume a model, in which some of the lithium is incorporated as Li-bearing water clusters filling the nanotube cores.

Since five decades, it is known that chrysotile tubes can incorporate various kinds of materials, which change the physical and chemical properties of chrysotile ([Mellini 2005](#); and references therein). [Bates and Comer \(1959\)](#) reported amorphous material within chrysotile tubes. Cl-bearing amorphous material has recently been found in natural chrysotile from

seafloor serpentinites and is discussed as important carrier of chlorine in subduction zone environments (Brearley et al. 2007). Aimed to study technologic aspects and to tailor electrical properties of chrysotile, Métraux et al. (2002) and Grobéty et al. (2004) incorporated molten Pb and Hg into the tubes. Maslenikova et al. (2008) studied the filling of chrysotile nanochannels by aqueous KOH-bearing solution at various conditions. Takamuku et al. (1997) incorporated pure water into chrysotile tubes and measured suppressed freezing points, which are close to our determined value. Interestingly, they found that the suppression of the freezing point depends on the tube-diameter, with a decrease of the freezing point for decreasing diameter ( $\varnothing$  3 nm:  $-36^{\circ}\text{C}$ ;  $\varnothing$  10 nm:  $-21^{\circ}\text{C}$ ). The water - ice transition of chrysotile from #10 occurs at lower temperatures of  $-39^{\circ}\text{C}$ , indicating dissolution of significant amounts of Li in the nanotube-fluid, because tube diameter range between 4 - 7 nm.

We propose that the inverse Li-isotopic fractionation between chrysotile and fluid is affected by the incorporation of  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -clusters into the serpentine nanotubes ( $\text{Li}^{[\text{Ch}]}$ ). The observed isotopic fractionation is due to differences in the chemical potential for lithium dissolved in the bulk water and  $\text{Li}^{[\text{Ch}]}$  of the Li-water clusters in the confinement of the tubes, which are perturbed by forming bonds to oxygen of the  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -tetrahedra at the inside of the channels. The significant suppression of the freezing point is a clear indicator for the energetic difference in bonding for lithium between Li-bearing bulk and the more rigidly bonded confined water. If the freezing point is a function of the size of the nanotube diameter (Takamuku et al. 1997), this perhaps also holds for the Li-isotopic fractionation: the smaller the tube diameter, the larger the energetic difference of Li in tube- compared to bulk-fluid, resulting in a stronger Li-isotope fractionation. However, more experimental work is needed to confirm these assumptions.

The total amount of Li in chrysotile and the overall  $\Delta^7\text{Li}_{\text{chrysotile-fluid}}$  result from the sum of individual concentrations of  $\text{Li}^{[\text{Ch}]}$  and  $\text{Li}^{[6]}$  and from the individual isotopic fractionations  $\Delta^7\text{Li}^{[\text{Ch}]}$  chrysotile-fluid and  $\Delta^7\text{Li}^{[6]}$  chrysotile-fluid, respectively. Under the assumption that the amount of  $\text{Li}^{[6]}$  in chrysotile is about the same as found for lizardite and antigorite in our experiments, we estimate about 340 ppm  $\text{Li}^{[6]}$  (mean value of the runs #9, #21d, and #21c). Further expecting the same T-dependent Li-isotopic fractionation for  $\Delta^7\text{Li}^{[6]}$  chrysotile-fluid as determined for antigorite - fluid, lizardite - fluid (both this study), and Li-mica - fluid (Wunder et al. 2007),  $\Delta^7\text{Li}^{[6]}$  chrysotile-fluid is about  $-1.5\text{‰}$  at  $400^{\circ}\text{C}$ . If so, calculations of  $\Delta^7\text{Li}^{[\text{Ch}]}$  chrysotile-fluid and an intra-crystalline Li-isotopic fractionation ( $\Delta^7\text{Li}^{[6]}$  chrysotile-fluid -  $\Delta^7\text{Li}^{[\text{Ch}]}$  chrysotile-fluid) result for #10 in  $+2.2\text{‰}$  and  $-3.7\text{‰}$ , and for #22 in  $+1.1\text{‰}$  and  $-2.6\text{‰}$ , respectively.

Our data suggest that chrysotile tubes maybe an important carrier of Li and perhaps also for other fluid mobile elements (e.g., B, Cl) in serpentinitized oceanic crust. Further we

assume two Li-incorporation mechanism for chrysotile —  $\text{Li}^{[\text{Ch}]}$  and  $\text{Li}^{[6]}$  — and an intra-crystalline Li-isotope fractionation between  $\text{Li}^{[\text{Ch}]}$  and  $\text{Li}^{[6]}$ . During subduction of chrysotile-bearing serpentinites, fluids from the nanotubes can be released at relatively shallow depths close to the trench position. This is in-line with the observation that low-T chrysotile-bearing serpentinites often have highest Li,(B,Cl)-abundances (e.g., [Savov et al. 2005](#); [Vils et al. 2009](#)). Furthermore, near-surface formed serpentinites often have heavy Li-isotopic composition (e.g., [Benton et al. 2004](#); [Chan et al. 2006](#)). This is in agreement with our assumption that nanotube-dehydration of chrysotile at low temperatures produces fluids enriched in  $^7\text{Li}$ . The dehydration of chrysotile tubes will probably occur prior to the complete dehydration of chrysotile, which would then produce a fluid depleted in  $^7\text{Li}$ . The large range of Li isotope compositions in serpentinitized oceanic crust might therefore be explained from combined effects: (1) significantly different Li-isotopic fractionation of chrysotile - fluid in comparison to lizardite - fluid at low temperatures, and (2) stepwise dehydration of chrysotile producing different Li-isotope reservoirs. During further subduction and transformation of only  $\text{Li}^{[6]}$ -bearing chrysotile and lizardite into antigorite, the light Li-isotope component will be transported to larger depths, until the breakdown of antigorite. Together with Li-isotopic fractionation during progressive dehydration of oceanic lithosphere ([Wunder et al. 2006](#)), this would be another mechanism to transport successively lighter Li-isotopes into the mantle during subduction. The liberated fluids from decomposed antigorite percolate through the mantle wedge until reaching the site of magma generation. However, due to high Li abundance of mantle minerals ([Seitz and Woodland, 2000](#)) and diffusive Li-redistribution in the sub-arc mantle ([Hamala et al. 2009](#)), the fluids do not remain unaltered. As a consequence, arc lavas do not show systematic variations in Li-concentration and Li-isotopes across the arc (except for the Izu arc, [Moriguti and Nakamura, 1998](#)).

## 5. CONCLUSIONS

Our study reinforces the idea that subduction and subsequently dehydration of serpentinites play a major role in the fluid-mobile element recycling into the upper mantle and forearc magma regions (e.g., [Hattori and Guillot 2003](#); [Staub and Layne 2002](#)). Intriguing possibilities coming from our data are that the nanotubes of chrysotile serve as important carrier of Li and perhaps also for other fluid-mobile elements in serpentinitized oceanic crust. Despite the limited data set, the indication that Li isotope fractionation is strongly influenced by this “special” structural incorporation mechanism is compelling. For now we can only offer the mentioned possibilities for consideration. Our preliminary data and speculations will require additional testing and we hope that further experiments and investigations on isotopic



composition of natural serpentines, considering the different varieties, are encouraged by this study.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to G. Berger and A. Schreiber for sample preparation and to H.-P. Nabein for technical assistance in the hydrothermal laboratory. Thanks are due to M. Barth of the Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam for centrifuging our fluids. This work was supported by PROCOPE programs. We thank I.P. Savov and an anonymous reviewer for their constructive reviews, and W. Heinrich for his critical and constructive comments on an earlier version of the manuscript.

## REFERENCES

- Agranier A, Lee CTA, Li ZXA, Leeman WP (2007) Fluid-mobile element budgets in serpentinized oceanic lithospheric mantle: Insights from B, As, Li, Pb, PGEs and Os isotopes in the Feather River Ophiolite, California. *Chem Geol* 245:230-241
- Auzende AL, Daniel I, Reynard B, Lemaire C, Guyot F (2004) High-pressure behaviour of serpentine minerals: a Raman spectroscopic study. *Phys Chem Minerals* 31:269-277
- Balan E, Mauri F, Lemaire C, Brouder C, Guyot F, Saitta AM, Devouard B (2002) Multiple ionic-plasmon resonances in naturally occurring multiwall nanotubes: infrared spectra of chrysotile asbestos. *Phys Rev Lett* 89, 17:177401-1-177401-4
- Barnes JD, Sharp ZD, Fischer TP (2008) Chlorine isotope variations across the Izu-Bonin-Mariana arc. *Geology* 36, 11:883-886
- Bates TF, Comer JJ (1959) Further observations on the morphology of chrysotile and halloysite. *Proceedings of the 6<sup>th</sup> national conference on clay and clay minerals*:237-248
- Benton LD, Ryan JG, Savov IP (2004) Lithium abundance and isotope systematics of forearc serpentinites, Conical Seamounts, Mariana forearc: Insights into the mechanics of slab-mantle exchange during subduction. *Geochem Geophys Geosys* 5, 8. doi:10.1029/2004GC000708
- Brearley AJ, Barnes JD, Sharp ZD (2007) Chrysotile nanotubes: Potential host of insoluble chlorine in serpentinized oceanic crust. *Abstr AGU Fall Meeting*:#V11E-04
- Bromiley GD, Pawley AR (2003) The stability of antigorite in the systems MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (MSH) and MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (MASH): The effect of Al<sup>3+</sup> substitution on high-pressure stability. *Am Mineral* 88:99-108
- Chan LH, Savov IP, Ryan JG (2006) Lithium isotope study of peridotite-slab fluid interactions in the Mariana mantle wedge. *Abstr AGU Fall Meeting*:#V43A-03
- Decitre S, Deloule E, Reisberg L, James R, Agrinier P, Mével C (2002) Behavior of Li and its isotopes during serpentinization of oceanic peridotites. *Geochem Geophys Geosys* 3, 1. doi:10.1029/2001GC000178
- Deschamps F, Guillot S, Godard M, Chauvel C, Andreani M, Hattori K (2009) In situ characterization of serpentinites from forearc mantle wedges: Timing of serpentinization and behavior of fluid-mobile elements in subduction zones. *Chem Geol* (submitted)
- Dutrow BL (1991) The effects of Al and vacancies on Li substitution in iron staurolite: a synthesis approach. *Am Mineral* 76:42-48
- Evans BW, Johannes W, Oterdoorn H, Trommsdorff V (1976) Stability of chrysotile and antigorite in the serpentinite multisystem. *Schweizer Miner Petro Mitt* 56:79-93
- Foresti E, Hochella Jr MF, Kornishi H, Lesci IG, Madden AS, Roveri N, Xu H (2005) Morphological and chemical/physical characterization of Fe-doped synthetic chrysotile nanotubes. *Adv Funct Mater* 15:1009-1016

- Grobéty BH, Metraux C, Ulmer P (2004) Chrysotile, a template for metal nanowires. *Abstr 32<sup>nd</sup> Intern Geol Cong*:308
- Halama R, Savov IP, Rudnick RL, McDonough F (2009) Insights into Li and Li isotope cycling and sub-arc metasomatism from veined mantle xenoliths, Kamchatka. *Contrib Mineral Petrol* 158:197-222
- Hattori KH, Guillot S (2003) Volcanic fronts as consequence of serpentine dehydration in mantle wedge. *Geology* 31:525-528
- Hattori KH, Guillot S (2007) Geochemical character of serpentinites associated with high- to ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Alps, Cuba, and the Himalayas: Recycling of elements in subduction zones. *Geochem Geophys Geosys* 8, 9. doi:10.1029/2007GC001594
- Jahn S, Wunder B (2009) Lithium speciation in aqueous fluids at high P and T studied by ab initio molecular dynamics and consequences for Li-isotope fractionation between minerals and fluids. *Geochim Cosmochim Acta* (in press). doi:10.1016/j.gca.2009.06.017
- Kunze G (1961) Antigorit. *Strukturtheoretische Grundlagen und ihre praktische Bedeutung für die weitere Serpentin-Forschung*. *Fortschr Mineral* 39:206-324
- Lemaire C, Guyot F, Reynard B (1999) Vibrational spectroscopy (IR and Raman) of OH groups in chrysotile, lizardite and antigorite. *European Union of Geosciences 10, Journal of Conference Abstracts* 4:654
- Libowitzky E, Rossman GR (1997) An IR absorption calibration for water in minerals. *Amer Mineral* 82:1111-1115
- Lundstrom CC, Chaussidon M, Hsui AT, Keleman P, Zimmerman M (2005) Observations of Li isotopic variations in the trinity ophiolite: evidence for isotopic fractionation by diffusion during mantle melting. *Geochim Cosmochim Acta* 69:735-751
- Marschall HR, Meyer C, Wunder B, Ludwig T, Heinrich W (2009) Experimental boron-isotope fractionation between tourmaline and fluid: confirmation from in-situ analyses by secondary-ion mass spectroscopy and from Rayleigh fractionation modeling. *Contrib Mineral Petrol* (in press). doi:10.1007/s00410-009-0403-8
- Maslennikova TP, Korytkova EN, Gusarov VV (2008) Interaction of  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  nanotubes with potassium hydroxide. *Russ J Appl Chem* 81, 3:375-379
- Mellini M (2005) Micro- and mesoporous carbon forms, chrysotile, and clathrates. In: Ferraris G, Merlino S (eds) *Micro- and mesoporous mineral phases. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 57, pp 435-448
- Métraux C, Grobéty BH, Ulmer P (2002) Filling of chrysotile nanotubes with metals. *J Mater Res* 17:1129-1135
- Mével C (2003) Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geosciences* 335:825-852
- Meyer C, Wunder B, Meixner A, Romer RL, Heinrich W (2008) Boron-isotope fractionation between tourmaline and fluid: an experimental re-investigation. *Contrib Mineral Petrol* 156:259-267
- Moriguti T, Nakamura E (1998) Across-arc variation of Li isotopes in lavas and implications for crust/mantle recycling at subduction zones. *Earth Planet Sci Lett* 163:167-174
- Richter FM, Davis AM, DePaolo DJ, Watson B (2003) Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite. *Geochim Cosmochim Acta* 67:3905-3923
- Rüpke LH, Morgan JP, Hort M, Connolly JAD (2004) Serpentine and the subduction water cycle. *Earth Planet Sci Lett* 223:17-34
- Salje E, Carpenter MA, Malcherek T, Boffa-Bollaran T (2000) Autocorrelation analysis of infrared spectra from minerals. *Eur J Mineral* 12:503-519
- Savov IP, Ryan JG, D'Antonio M, Fryer P (2007) Shallow slab fluid release across and along the Mariana arc-basin system: Insights from geochemistry of serpentinized peridotites from the Mariana fore arc. *J Geophys Res* 112, B09205. doi:10.1029/2006JB004749
- Scambelluri M, Müntener O, Ottolini L, Pettke TT, Vannucci R (2004) The fate of B, Cl and Li in the subducted oceanic mantle and in the antigorite breakdown fluids. *Earth Planet Sci Lett* 222:217-234
- Schauble EA (2004) Applying stable isotope fractionation theory to new systems: In: Johnson CM, Beard BI, Albarede F (eds) *Geochemistry of non-traditional stable isotopes. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 55, pp 65-111
- Seitz H-M, Woodland AB (2000) The distribution of lithium in peridotitic and pyroxenitic mantle lithologies – an indicator of magmatic and metasomatic processes. *Chem Geol* 166:47-64
- Shannon RD (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst* A32:751-767

- Staub SM, Layne GD (2002) The systematics of boron isotopes in Izu arc front volcanic rocks. *Earth Planet Sci Lett* 198:25-39
- Takamuku T, Yamagami M, Wakita H, Masuda Y, Yamaguchi T (1997) Thermal property, structure, and dynamics of supercooled water in porous silica by calorimetry, neutron scattering, and NMR relaxation. *J Phys Chem B* 101:5730-5739
- Tenthorey E, Hermann J (2004) Compositions of fluids during serpentinite breakdown in subduction zones: Evidence for limited boron mobility. *Geology* 32, 10:865-868
- Tomaschak PB (2004) Developments in the understanding and application of lithium isotopes in the earth and planetary sciences. In: Johnson CM, Beard BI, Albarede F (eds) *Geochemistry of non-traditional stable isotopes. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 55, pp 153-195
- Ulmer P, Trommsdorff V (1995) Serpentine stability to mantle depths and subduction related magmatism. *Science* 268:858-861
- Velde B (1980) Ordering of synthetic aluminous serpentinites; infrared spectra and cell dimensions. *Phys Chem Minerals* 6: 209-220
- Vils F, Kalt A, Müntener O, Ludwig T (2009) Light elements in oceanic and ophiolitic serpentinites and implications for element recycling in subduction zones. *Geochim Cosmochim Acta Suppl* 73:A1386
- Watenphul A, Wunder B (2009) Temperature dependence of the OH-stretching frequencies in topaz-OH. *Phys Chem Minerals* (in press). doi:10.1007/s00269-009-0310-6
- Wenger M, Armbruster T (1991) Crystal chemistry of lithium: oxygen coordination and bonding. *Eur J Mineral* 3:387-399
- Williams LB, Hervig RL (2005) Lithium and boron isotopes in illite-smectite: the importance of crystal size. *Geochim Cosmochim Acta* 69: 5705-5716
- Wirth R (2004) Focused ion beam (FIB): a novel technology for advanced application of micro- and nanoanalysis in geosciences and applied mineralogy. *Eur J Mineral* 16:863-876
- Wunder B, Meixner A, Romer RL, Feenstra A, Schettler G, Heinrich W (2007) Lithium isotope fractionation between Li-bearing staurolite, Li-mica and aqueous fluids: An experimental study. *Chem Geol* 238:277-290
- Wunder B, Meixner A, Romer RL, Heinrich W (2006) T-dependent isotopic fractionation of lithium between clinopyroxene and high-pressure hydrous fluids. *Contrib Mineral Petrol* 151:112-120
- Wunder B, Schreyer W (1997) Antigorite: High-pressure stability in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (MSH). *Lithos* 41:213-227
- Wunder B, Wirth R, Gottschalk M (2001) Antigorite: Pressure and temperature dependence of polysomatism and water content. *Eur J Mineral* 13:485-495
- Yamaji K, Makita Y, Watanabe H, Sonoda A, Kanoh H, Hirotsu T, Ooi K (2001) Theoretical estimation of lithium isotopic reduced partition function ratio of lithium ions in aqueous solution. *J Phys Chem A* 105:602-613
- Yamasaki T, Seno T (2003) Double seismic zone and dehydration embrittlement of the subducting slab. *J Geophys Res* 108, B4. doi:10.1029/2002JB001918

### V.4.) Conclusions et limites de la méthode

Comme nous avons pu le voir au début de cette partie, la synthèse de phases serpentineuses n'a pas toujours été évidente et la méthode utilisée est loin d'être parfaite. Il va de soi que rajouter de l'Aluminium et des éléments mobiles dans le système MSH ne fait que compliquer les choses. Nous l'avons appris à nos dépens.

(i) Le premier problème que nous avons pu rencontrer concerne la taille des minéraux cristallisés, très souvent inférieure à la centaine de nanomètres. Cela empêche bien évidemment toute analyse *in situ* à la microsonde électronique ou avec un LA-ICP-MS, d'autant plus que le résultat final se présente sous la forme d'une poudre. Une solution aurait été de pastiller cette poudre (*pressed pellets*) en vue de la passer sous un faisceau laser, mais nous n'avons aucun recul sur le comportement d'un tel matériel sous un faisceau laser (risque de mise en suspension de la poudre et contamination de l'ICP-MS).

(ii) Le deuxième problème était d'ordre analytique. Travailler avec des éléments légers comme le B ou le Li pose la question de leur analyse. En effet ces derniers sont trop légers pour des mesures à la microsonde ou au microscope électronique à transmission (TEM).

(iii) La solution au problème précédent était d'analyser la poudre dans son ensemble (roche totale) à l'aide d'une ICP-MS. Pour procéder de la sorte, il nous fallait obtenir des synthèses à quasiment 100% de minéraux serpentineux : ce ne fut quasiment jamais le cas car on a toujours observé la présence de quelques phases primaires (talc, brucite ou magnésite) ou secondaires annexes (forstérite, enstatite parfois oxydes).

(iv) Pour les analyses sur poudre en roche totale, un autre problème a pu se poser concernant la quantité de matériel que l'on obtenait à la fin des synthèses (Fig. V.6.a). Ces quantités peu importantes ( $\approx 50$  mg pour les synthèses hydrothermales,  $\approx 30$  mg pour les synthèses sur presse piston cylindre) n'autorisaient pas de faux pas durant leurs analyses ; pour comparaison, une attaque classique d'échantillon en vue d'une analyse par ICP-MS requiert 100 mg de poudre.

(v) Pour finir, la cinétique relativement longue de ces synthèses (4-5 jours de préparation, 15 à 30 jours de synthèse) ne nous a laissé finalement peu de temps pour multiplier les essais expérimentaux en vue de sélectionner les paramètres d'expériences les plus performants.

# CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES



*"A vaincre sans péril,  
On triomphe sans gloire"*

Pierre Corneille (*Le Cid*)

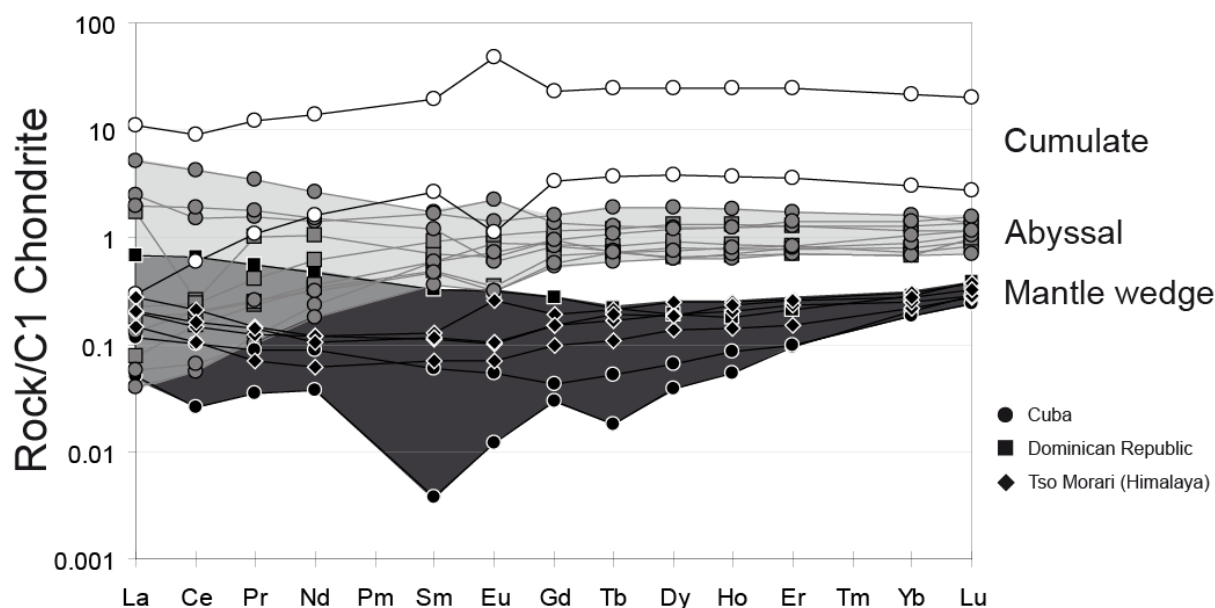


## 1.) Caractéristiques géochimiques des serpentinites et minéraux associés en contexte de subduction

(1) Au cours de cette étude, nous avons pu analyser des serpentinites provenant de différentes localités géographiques et contextes géologiques. Une des premières difficultés est de caractériser la provenance de ces serpentinites et l'endroit où la serpentinitisation s'est déroulée : en position abyssale à la ride, au niveau de la fosse à l'entrée en subduction ou bien au niveau du coin mantellique par les fluides relâchés depuis la plaque plongeante. Des études antérieures sur ces différents sites (Tso Morari : Guillot *et al.*, 2001, 2001 ; Hattori & Guillot, 2003 ; Cuba : Auzende *et al.*, 2002 ; Hattori & Guillot, 2007 ; République Dominicaine ; Saumur *et al.*, 2010) ont relativement bien contraint l'origine de ces différentes serpentinites. Ainsi, les serpentinites du Tso Morari sont un exemple de coin mantellique hydraté tandis que la ceinture de serpentinites qui se développe dans les Grandes Antilles fait affleurer des serpentinites abyssales subduites et exhumées le long d'un chenal à serpentinites (Guillot *et al.*, 2009). Néanmoins, dans ce dernier cas de figure, on note la présence de quelques rares serpentinites dérivant de l'hydratation du coin mantellique.

	Tso Morari (Himalaya)	Cuba		Dominican Republic	
Geological context	Mantle wedge (SSZ)	Mantle wedge (SSZ)	Oceanic/Abyssal	Mantle wedge (SSZ)	Oceanic/Abyssal
Al/Si ratio	<0.04 <i>Harzburgitic to dunitic comp.</i>	<0.03 <i>Harzburgitic to dunitic comp.</i>	>0.04 <i>Harzburgitic comp.</i>	<0.02 <i>Harzburgitic to dunitic comp.</i>	>0.03 <i>Harzburgitic comp.</i>
Mg/Si ratio	>1.2	>1.1	<1.2	>1.15	<1.1
REE Patterns	Depleted (0.1 to 0.5 times PM) U shaped	Depleted (<0.5 times PM) U shaped	HREE ≈ 1 x PM LREE depleted or enriched compared to HREE	Depleted (<0.7 times PM) U shaped	HREE ≈ 1 x PM LREE depleted or enriched compared to HREE
Chromian spinel	Cr# > 0.6 XMg < 0.5	/	/	Cr# > 0.6 XMg < 0.4	Cr# < 0.6 XMg > 0.4
Primary mineralogy	Olivine & orthopyroxene	Olivine & orthopyroxene	Olivine, orthopyroxene & clinopyroxene	Olivine & orthopyroxene	Olivine, orthopyroxene & clinopyroxene
Serpentine phases	Low to moderate Ti concentrations	Low Ti concentrations	Moderate to high Ti concentrations	Low Ti concentrations	Moderate to high Ti concentrations

**Table I:** Synthèse des différentes caractéristiques minéralogiques et géochimiques des serpentinites étudiées au cours de ce travail, en fonction du contexte géologique de leur formation (Guillot *et al.*, 2000, 2001 ; Hattori & Guillot, 2003, 2007 ; Saumur *et al.*, 2010 ; Deschamps *et al.*, in press ; cette étude).



**Figure 1:** Spectres de Terres Rares normalisés aux chondrites (McDonough & Sun, 1995) des serpentinites provenant de la partie centrale de l'île de Cuba (rond), du complexe Rio San Juan en République Dominicaine (carré), et du massif du Tso Morari en Himalaya (losange). Les spectres noirs correspondent aux serpentinites issues de l'hydratation de péridotites du coin mantellique, les spectres gris représentent les serpentinites abyssales et les spectres noirs à ronds blancs des cumulates ultramafiques océaniques hydratés.

De nombreux indices structuraux et géochimiques (nature du protolithe et minéralogie primaire, Cr# des chromites, éléments du groupe du Platine PGE) permettent de contraindre le contexte de formation des serpentinites (Table I). Bien entendu, un seul de ces critères ne permet de définir le contexte de serpentinisation ; c'est l'association de ces différentes observations qui permettra de conclure sur le lieu et les modalités de la serpentinisation. Durant cette étude, nous avons pu acquérir des données en éléments traces, notamment en Terres Rares, qui s'avèrent tout aussi discriminantes. Ainsi les serpentinites dérivant de l'hydratation du coin mantellique se caractérisent par des spectres appauvris concaves vers le haut (Fig. 1), tandis que les serpentinites abyssales présentent des concentrations en Terres Rares lourdes proches de celles de la chondrite, et une ouverture en éventail au niveau des Terres Rares légères (appauvrie ou enrichie). Les cumulates océaniques hydratés présentent clairement des signatures enrichies en Terres Rares.

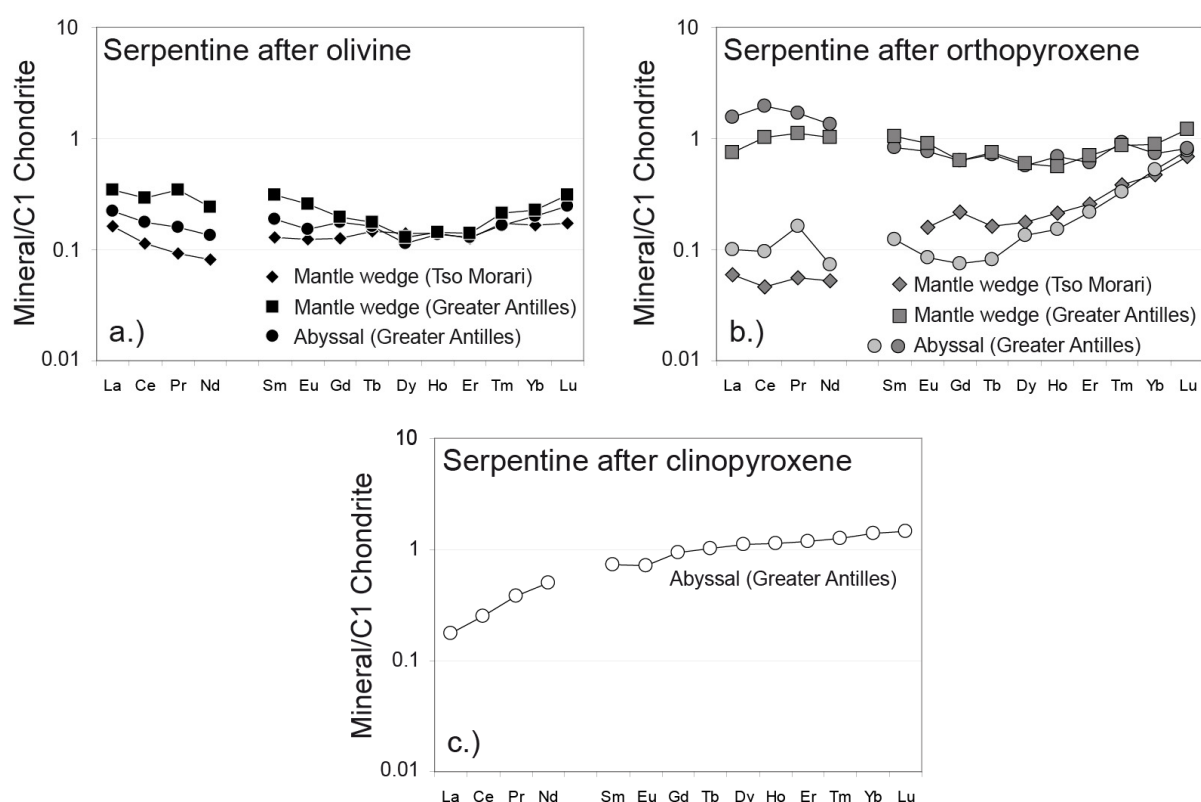
Si il est clairement établi que la serpentinisation est quasiment isochimique en terme d'éléments majeurs (cf chapitre 1.2), il en est de même au premier ordre pour les éléments traces compatibles et les Terres Rares.

(2) Durant ce travail, nous avons pu acquérir pour la première fois des concentrations en éléments traces de manière *in situ* sur des phases serpentineuses. Concernant les éléments compatibles et les Terres Rares, nos observations rejoignent les conclusions faites sur ces mêmes éléments acquis sur roche totale. Ainsi les différents spectres de Terres

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Rares obtenus peuvent être classés en trois groupes reflétant la minéralogie primaire. Les serpentines issues d'olivines présentent des spectres de Terres Rares plats et appauvris. Les serpentines dérivant d'orthopyroxènes ont des spectres légèrement appauvris en Terres Rares légères tandis que les serpentines dérivant de clinopyroxène sont bien plus appauvries en Terres Rares légères (Fig. II). Les serpentines dérivant de pyroxènes sont plus riches en Sc, Co, Ti et Y que celles dérivant d'olivines.

S'il était acquis que certains éléments majeurs étaient discriminants entre les serpentines issues d'olivines ou pyroxènes, cela n'avait encore jamais été démontré pour les éléments traces. Ainsi les serpentines préservent la signature géochimique du minéral dont elles dérivent.



**Figure II:** Moyenne des spectres de Terres Rares normalisés aux chondrites (McDonough & Sun, 1995) des serpentines dérivant d'olivines primaires (a), d'orthopyroxènes primaires (b) ou de clinopyroxènes primaires (c), pour chacun des contextes géologiques étudiés

### 2.) Du rôle des serpentines dans le recyclage des éléments en contexte de subduction

(3) Comme nous avons pu le voir tout au long de ce mémoire, les serpentinites sont caractérisées par de forts enrichissements en éléments mobiles tels que As, Sb, B, Li, U, Pb, Cs, Sr et Ba. A l'exception des travaux d'Hattori *et al.* (2005) sur l'Arsenic, aucune étude

n'avait réellement démontré quelle(s) étai(en)t la (les) phase(s) porteuse(s) de ces enrichissements au sein des serpentinites. Nous avons démontré que les phases serpentineuses (lizardite, chrysotile et antigorite) concentraient ces éléments et pouvaient expliquer à elles seules le budget observé sur la roche totale. Nous préciserons que de tels enrichissements ont aussi été observés sur des phases hydratées secondaires telles que chlorites et amphiboles ; néanmoins ces phases restent mineures dans les serpentinites, à l'exception des cumulats ultramafiques hydratés. On retiendra que les analyses effectuées sur des oxydes n'ont pas montré de forts enrichissements en éléments chalcophiles (As, Sb).

Ces observations réalisées sur des roches naturelles ont été confirmées par nos travaux expérimentaux montrant l'incorporation d'éléments comme Sb ou Li au sein du réseau cristallin des serpentines.

(4) Concernant l'origine de ces fortes concentrations en éléments mobiles, nous avons déterminé la nature des fluides susceptibles d'expliquer ces enrichissements en utilisant les isotopes du Plomb. A notre connaissance, il s'agit des premières mesures des isotopes du Plomb sur des serpentinites.

♦ Dans le cas des serpentinites cubaines et dominicaines, les enrichissements en éléments mobiles dérivent de fluides hydrothermaux et donc d'une serpentinisation en contexte abyssal à la ride. Néanmoins, nous avons pu mettre en évidence grâce aux isotopes du Plomb, corrélés aux fortes concentrations en As et Sb, la participation de fluide contaminé par un composant sédimentaire. Ces sédiments proviennent du craton amazonien sud américain. Ainsi, nous proposons qu'un deuxième épisode de serpentinisation se déroule sous influence sédimentaire, donc proche du continent et par conséquent loin de la ride. Ce second épisode de serpentinisation commence durant les premiers instants de la subduction lors de la réactivation de failles normales acquises à la ride et/ou la formation de failles d'extrados liées au bombement du panneau plongeant à son entrée en subduction. Cette serpentinisation contemporaine de la déshydratation des sédiments alentours se fait à une échelle locale au niveau du *slab*, préservant en partie le coin mantellique sus-jacent qui ne voit pas cette signature sédimentaire (cf point 6).

♦ Pour ce qui est des serpentinites du Tso Moriri, nous avons montré grâce aux isotopes du Plomb que les enrichissements en éléments mobiles, notamment en As et Sb, s'expliquaient en partie par la déshydratation de lithologies du panneau plongeant, mais surtout par la présence de sédiment archéen subduit préalablement déposé sur la marge du continent indien.

(5) Après avoir caractérisé et quantifié les enrichissements en éléments mobiles lors de la serpentinisation, nous nous sommes intéressés à leur comportement lors du métamorphisme de subduction dans le cas des serpentinites abyssales subduites cubaines et dominicaines. Pour ce faire, nous avons réalisé une étude comparative entre ces derniers échantillons et des serpentinites abyssales provenant de la ride médio-Atlantique (MARK Zone). La principale conclusion est que, indépendamment de l'histoire vécue par les échantillons caribéens, l'ensemble des serpentinites abyssales et exhumées présentent les mêmes gammes de variation en éléments mobiles. Aucune évidence de mobilité de ces éléments n'a été observée dans les échantillons subduits bien qu'ils aient subi un métamorphisme de faciès schistes bleus à amphibolites. Nous proposons que les minéraux serpentineux peuvent transférer d'importantes quantités d'éléments mobiles à grande profondeur (100-170 km) dans les zones de subduction, et ce jusqu'à la déstabilisation de l'antigorite (650-700°C ; *antigorite breakdown*). Ainsi les serpentinites vont jouer un rôle primordial dans le cycle géochimique des éléments mobiles en contexte de subduction et donc participer à leur recyclage.

(6) Les serpentinites cubaines et dominicaines provenant de l'hydratation du coin mantellique, caractérisées par des protolithes dunitiques et des serpentines dérivant essentiellement d'olivines et d'orthopyroxènes appauvris en Ti, présentent des caractéristiques différentes des serpentinites abyssales exhumées qui leurs sont associées. En effet, les fluides responsables de leurs formations montrent des caractéristiques de fluides hydrothermaux mais sans enrichissement en As et Sb comme observé dans les serpentinites abyssales subduites sous jacentes. Ce point a été interprété comme l'absence d'un composant sédimentaire dans les fluides hydratants.

(7) Pour ce qui est du cas particulier du coin mantellique hydraté du Tso Morari, nous avons mis en évidence une distribution particulière des éléments mobiles dans les serpentines (antigorite), celle-ci étant liée à la nature du minéral dont les serpentines dérivent. Ainsi les serpentines issues d'olivine, sont plus enrichies en Sb et As par comparaison aux serpentines dérivant d'orthopyroxènes qui, elles, présentent des concentrations plus importantes en Pb, Cs et Li. A noter que B et U présentent les mêmes gammes de concentrations dans les serpentines indépendamment du minéral primaire.

Nous expliquons cette disparité dans la distribution de ces éléments par un relargage différentiel de ces éléments depuis le *slab*, couplé à une augmentation progressive de la température au sein du coin mantellique lors de la serpentinisation. Cette augmentation de température étant liée au mouvement descendant du coin mantellique couplé au panneau

plongeant. Ainsi les premiers éléments relâchés depuis le *slab* (As et Sb) vont être préférentiellement incorporés dans les olivines serpentinisées du coin mantellique et ce à une température inférieure à 300°C. Puis, après réchauffement du panneau plongeant et du coin mantellique couplé, les orthopyroxènes commenceront à être serpentinisés et incorporeront les éléments un peu moins mobiles relargués depuis le *slab* (Pb, Cs et Li), et ce pour une température supérieure à 400°C. Nous suggérons que les éléments mobiles puissent jouer un rôle de thermomètre dans les épisodes de serpentinisation.

(8) L'ensemble de nos observations renforcent l'idée que la subduction et la déshydratation des serpentinites jouent un rôle sur le recyclage des éléments mobiles et participe à leur enrichissement dans les magmas d'arc. Dans cette optique, nous avons démontré de manière expérimentale que les isotopes du Lithium pouvaient être un traceur des serpentinites en contexte de subduction. Si nous savons que les serpentines peuvent incorporer de manière structurale des éléments mobiles à la faveur de substitution, nous avons observé que les nanotubes de chrysotile pouvaient aussi contenir des éléments (Li). Cette incorporation particulière induit des signatures isotopiques particulières  $\Delta^7\text{Li}_{(\text{solide-fluide})}$  positives, alors que les antigorites et lizardites sont caractérisés par des  $\Delta^7\text{Li}_{(\text{solide-fluide})}$  négatifs. On peut supposer que la déshydratation des serpentines donnera des fluides aqueux porteur des ces découplages.

### 3.) Perspectives

Les perspectives à court terme de ce travail concernent essentiellement le travail expérimental. Dans un futur proche, nous allons tenter de qualifier et quantifier les serpentines de synthèses à l'aide d'une nano-SIMS, notamment sur les produits des expériences pour l'incorporation de Sb. En parallèle, de nouvelles synthèses ont été lancées sur l'incorporation du chlore par B. Wunder, et seront analysées prochainement.

Si l'étude *in situ* des serpentines a apporté de nombreuses réponses, il va de soi qu'en parallèle un certain nombre de questions ont été soulevés. Notamment sur la manière dont se font les enrichissements en éléments mobiles. Une nouvelle étude *in situ* va prochainement débuté sur des serpentinites alpines. On précisera que ces échantillons sont relativement bien contraint en pression et température (Schwartz *et al.*, [in press](#)) suite à l'étude préalable des roches métamorphiques qui leurs sont associés. Le but de ce travail sera d'analyser les minéraux serpentineux, mais aussi les différentes générations de veines à serpentines afin de mieux contraindre le *timing* des enrichissements en éléments mobiles.


Dans un futur un peu plus lointain, il serait judicieux d'appliquer ce protocole analytique sur des échantillons de serpentinites en cours de déshydratation. Un très bel



exemple est celui du massif du Cerro del Almirez (Espagne ; [Trommsdorff et al., 1998](#) ; [Garrido et al., 2005](#) ; [López Sánchez-Vizcaíno et al., 2005, 2009](#) ; [Padron-Navarta et al., 2008](#)). Ce massif présente le seul exemple actuellement connu de front de déserpentinisation, montrant le passage progressif de serpentinites à antigorites vers des harzburgites à chlorite. Il serait intéressant d'observer le comportement des éléments mobiles durant l'*antigorite breakdown*, et conclure quant à leurs enrichissements ou non dans les chlorite et olivines secondaires résultant de la déshydratation.

Une autre voie à exploiter est bien sur celle de l'expérimentation, notamment en multipliant les expériences afin de contraindre plus précisément les rôles de la pression et de la température sur l'incorporation des éléments mobiles, mais aussi des conditions redox. Des expériences plus complexes, car nécessitant un *buffer* ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ;  $-16 < \text{Log } f\text{O}_2 < -12$ ) afin de contrôler la fugacité d'oxygène, seront envisagés prochainement sur l'incorporation d'arsenic.

# RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES



*"Le monde se divise en deux catégories de gens :  
ceux qui lisent des livres et ceux qui écoutent ceux qui ont lu des livres"*

Bernard Werber (*Les Thanatonautes*)

# — RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES —

## A

- Abbott R.N. Jr., Draper G. and Broman B.N., 2006, P-T path for ultrahigh pressure garnet ultramafic rocks of the Cuaba Gneiss, Rio San Juan Complex, Dominican Republic, *International Geology Review*, **48**, 778-790.
- Abe N., Arai S. and Yurimoto H., 1998, Geochemical characteristics of the uppermost mantle beneath the Japan island arcs: Implications for upper mantle evolution, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **107**, 233-248.
- Agard P., Monié P., Gerber W., Omrani J., Molinaro M., Meyer B., Labrousse L., Vrielynck B., Jolivet L. and Yamato P., 2006 Transient, synobduction exhumation of Zagros blueschists inferred from P-T, deformation, time and kinematic constraints: Implications for Neotethyan wedge dynamics, *Journal of Geophysical Research*, **111**, doi:10.1029/2005JB004103.
- Agranier A., Lee C.T.A., Li Z.X.A. and Leeman W.P., 2007, Fluid-mobile element budgets in serpentinized oceanic lithospheric mantle: Insights from B, As, Li, Pb, PGEs and Os isotopes in the Feather River Ophiolite, California, *Chemical Geology*, **245**, 230-241
- Agricola G., 1556, *De Re Metallica* (English translation: 1950), *Dover Publication*, New York.
- Agrinier P. and Cannat M., 1997, Oxygen-isotope constraints on serpentinization processes in ultramafic rocks from the Mid-Atlantic Ridge (23°N). In: Karson J.A., Cannat M., Miller D.J. and Elthon D. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **153**, 381-388.
- Agrinier P., Javoy M. and Girardeau J., 1988, Hydrothermal activity in a peculiar oceanic ridge: oxygen and hydrogen isotope evidence in the Xigaze ophiolite (Tibet, China), *Chemical Geology*, **71**, 313-335.
- Aitchison J.C., Badengzhu A.M.D., Liu J., Luo H., Malpas J.G., McDermid I.R.C., Wu H., Ziabrev S.V. and Zhou M., 2000, Remnants of a Cretaceous intra-oceanic subduction system within the Yarlung-Zangbo suture (southern Tibet), *Earth Planetary Science Letters*, **183**, 231-244.
- Aitchinson J.C., Blake C., Flood P.G. and Jayko A.S., 1994 Paleozoic ophiolitic assemblages within the southern New England Orogen of eastern Australia: Implications for growth of the Gondwana margin, *Tectonics*, **13**, 1135-1149.
- Allen D.E. and Seyfried E. Jr., 2003, Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: An experimental study at 400°C, 500 bars, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67** (8), 1531-1542.
- Alt J.C. and Shanks III W.C., 2003, Serpentinization of abyssal peridotites from the MARK area, Mid-Atlantic Ridge: Sulphur geochemistry and reaction modeling, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 641-653.
- Alt J.C. and Shanks III W.C., 1998, Sulfur in serpentinized oceanic peridotites: serpentinization processes and microbial sulfate reduction, *Journal of Geophysical Research*, **103**, n° B5, 9917-9929.
- Altherr R., Marschall H. and Ludwig T., 2004, Evolution of a tourmaline-bearing lawsonite eclogite from the Elekdag area (Central Pontides, N Turkey): Evidence for infiltration of slab-derived B-rich fluids during exhumation, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **148**, 409-425.
- Amstutz G.C., 1980, The early history of the term *ophiolites* and its evolution until 1945, *Proc. Int. Ophiolite Symposium*, Cyprus, 1979, 149-152.
- Amstutz A., 1951, Sur l'évolution des structures alpines, *Arch. Sci.*, **4**, 323-329.
- Anderson T.H. and Schmidt V.A., 1983, The evolution of Middle America and the Gulf of Mexico-Caribbean Sea region during Mesozoic time, *Geological Society of America Bulletin*, **94**, 941-966.
- Andreani M., Mével C., Boullier A.-M. and Escartin J., 2007, Dynamic control on serpentine crystallization in veins: constraints on hydration processes in oceanic peridotites, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, doi: 10.1029/2006GC001373.

- Andreani M., 2003, Les microstructures de déformation des serpentinites et la partition sismique-asismique : exemple de la Californie, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I, 215 p. + annexes.
- Anonymous, 2004, The poison we drink, Business Standard (India), 28th September 2004.
- Anselmi B., Mellini M. and Viti C., 2000, Chlorine in the Elba, Monti Livornesi and Murlo serpentines: evidence for sea-water interaction, *European Journal of Mineralogy*, **12**, 137-146.
- Aoki K. and Shiba I., 1973, Pargasite in Iherzolite and websterite inclusions from Itinome-gata, Japan, *Journal of Japanese Association of Mineralogy, Petrology and Economic Geology*, **68**, 303-310.
- Arai S. and Ishimaru S., 2008, Insights into petrological characteristics of the lithosphere of mantle wedge beneath arcs through peridotite xenoliths: a review, *Journal of Petrology*, **49**, n° 4, 665-695.
- Arai S., Abe N. and Ishimaru S., 2007, Mantle peridotites from the Western Pacific, *Gondwana Research*, **11**, 180-199.
- Arai S., 1994, Characterization of spinel peridotites by olivine-spinel compositional relationships: Review and interpretation, *Chemical Geology*, **113**, 191-204.
- Arcay D., Tric E. and Doin M.-P., 2005, Numerical simulations of subduction zones: Effect of slab dehydration on the mantle wedge dynamics, *Physics of Earth and Planetary Interiors*, **149**(1-2), 133-153.
- Arrial P.-A., 2009, Modélisation thermomécanique et transferts de fluides dans les zones de subduction, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle de l'Université de Nantes, 197 p.
- Aubouin J., Baltuck M., Arnott R.J., Bourgois J., Filewicz M., Helm R., Kvenvolden K.A., Lienert B., McDonald T., Mc Dougall K., Ogawa Y., Taylor E. and Winsborough B., 1982, Leg 84 of the Deep Sea Drilling Project, subduction without accretion, Middle America Trench off Guatemala, *Nature*, **297**, 458-460.
- Aumento F. and Loubat H., 1971, The Mid-Atlantic Ridge near 45°N. XVI. Serpentinized ultramafic intrusions, *Canadian Journal of Earth Sciences*, **8**, 631-663.
- Aumento F., 1970, Serpentine mineralogy of ultrabasic intrusion in Canada and on the Mid-Atlantic Ridge, *Geological Survey Canada Paper*, 69-53.
- Auzende A.-L., Guillot S., Devouard B. and Baronnet A., 2006, Serpentinites in an Alpine convergent setting: effects of metamorphic grade and deformation on microstructures, *European Journal of Mineralogy*, **18**, 21-33.
- Auzende A.-L., 2003, Évolution des microstructures des serpentinites en contexte convergent : effet du degré de métamorphisme et de la déformation, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle de l'Université Blaise Pascal - Clermont Ferrand, 206 p.
- Auzende A.-L., Devouard B., Guillot S., Daniel I., Baronnet A. and Lardeaux J.-M., 2002, Serpentinites from Central Cuba: Petrology and HRTEM study, *European Journal of Mineralogy*, **14**, 905-914.

## B

- Bagla P. and Kaiser J., 1996, Indias spreading health crisis draws global arsenic experts, *Science*, **274**, 174-175.
- Bailey E. and Holloway J., 2000, Experimental determination of elastic properties of talc to 800°C, 0.5 GPa; Calculations of the effect on hydrated peridotite, and implications for cold subduction zones, *Earth and Planetary Science Letters*, **183**, 487-498.
- Ball M.M., Harrison C.G.A. and Supko P.R., 1969, Atlantic opening and the origin of the Caribbean, *Nature*, **223**, 167-168.
- Ballhaus C., Berry R.F. and Green D.H., 1991, High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: Implications for the oxidation state of the upper mantle, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **107**, 27-40.
- Barazangi M. and Isacks B., 1971, Lateral variation of seismic-wave attenuation in the upper mantle above the inclined earthquake zone of the Tonga island arc: Deep Anomaly in the upper mantle, *Journal of Geophysical Research*, **76**, 8493-8516.
- Barnes I. and O'Neil J.R., 1967, Geochemical evidence of present day serpentinitization, *Science*, **156**, 830-832.
- Baronnet A. and Devouard B., 1996, Topology and crystal growth of natural chrysotile and polygonal serpentine, *Journal of Crystal Growth*, **166**, 952-960.
- Baronnet A., Mellini M. and Devouard B., 1994, Sectors in polygonal serpentine. A model based on dislocations, *Physic and Chemistry of Minerals*, **21**, 330-343.
- Baronnet A., 1988, *Minéralogie*, Dunod, Paris.

- Battacharya P., Tandukar N., Neku A., Valero A.A., Mukherjee A.B. and Jacks G., 2003, Geogenic arsenic in groundwaters from Terai Alluvial Plain, *Journal of Physics*, **107**, 173-176.
- Bebout G.E., Ryan J.G., Leeman W.P. and Bebout A.E., 1999, Fractionation of trace elements by subduction-zone metamorphism – effect of convergent-margin thermal evolution, *Earth and Planetary Science Letters*, **171**, 63-81.
- Bebout G.E., Ryan J.G. and Leeman W.P., 1993, B-Be systematics in subduction-related metamorphic rocks: Characterization of the subducted component, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 2227-2237.
- Bebout G.E., 1991, Field-based evidence for devolatilization in subduction zones: Implications for arc magmatism, *Science*, **251**, 413-416.
- Bebout G.E. and Barton M.D., 1989, Fluid flow and metasomatism in a subduction zone hydrothermal system: Catalina Schist terrane, California, *Geology*, **17**, 976-980.
- Beck R.A., Burbank D.W., Sercombe W.J., Khan A.M. and Lawrence R.D., 1996, Late Cretaceous ophiolite obduction and Paleocene India-Asia collision in the westernmost Himalaya, *Geodinamica Acta*, **9**, 114-144.
- Bellizzia A. and Dengo G., 1990, The Caribbean mountain system, northern South America; A summary. In: Dengo G. and Case J. (Eds.), *The Geology of North America, vol H, The Caribbean Region*, Geological Society of America, 167-175.
- Benton L.D., Ryan J.G. and Savov I.P., 2004, Lithium abundance and isotope systematics of forearc serpentinites, Conical Seamounts, Mariana forearc: Insights into the mechanics of slab-mantle exchange during subduction, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **5**, 8. doi: 10.1029/2004GC000708.
- Berman R.G., 1988, Internally consistent thermodynamic data for minerals in the system Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, *Journal of Petrology*, **29**, 445-523.
- Berman R.G., 1988b, Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-CaO-MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-C-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Journal of Metamorphic Geology*, **8**, 89-124.
- Berman R.G., Engi M., Greenwood H.J. and Brown, T.H., 1986, Derivation of internally-consistent thermodynamic data by the technique of mathematical programming: A review with application to the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, *Journal of Petrology*, **27**, 1331-1364.
- Berndt E.A., Allen D.E. and Seyfried Jr. W.E., 1996, Reduction of CO<sub>2</sub> during serpentinization of olivine at 300°C, *Geology*, **24**, 351-354.
- Bhattacharya P., Chatterjee D. and Jacks G., 1997, Occurrence of arsenic-contaminated groundwater in alluvial aquifers from Delta plain, Eastern India: Options for a safe drinking water supply, *Water Resources Development*, **13**, 79-92.
- Bideau D., Hébert R., Hékinian R. and Cannat M., 1991, Metamorphism of deep seated rocks from the Garrett ultrafast transform (East Pacific Rise near 13°25S), *Journal of Geophysical Research*, **96**, 10,079–10,099.
- Blake C., Moore D.G. and Jayko A.S., 1995, The role of the serpentinite melange in the unroofing of the UHP rocks: An example from the western Alps in Italy, In: Coleman R.G. and Wang X. (Eds.), *Ultrahigh pressure metamorphism*, Cambridge University Press, 182-205.
- Blakely R.J., Brocher T.M. and Wells R.E., 2005, Subduction zone magnetic anomalies and implications for hydrated forearc mantle, *Geology*, **3**, 445-448.
- Bogolepov V.G., 1970, Problem of serpentinization of ultrabasic rocks, *International Geology Review*, **12**, 421-432.
- Bonatti E., Lawrence J.R., and Morandi N., 1984, Serpentinization of oceanic peridotites: temperature dependence of mineralogy and boron content, *Earth and Planetary Science Letters*, **70**, 88-94.
- Bose K. and Ganguly J., 1995, Experimental and theoretical studies of the stabilities of talc, antigorite and phase A at high pressures with applications to subduction processes, *Earth and Planetary Science Letters*, **136**, 109-121.
- Bostock M.G., Hyndman R.D., Rondenay S. and Peacock S.M., 2002, An inverted continental Moho and serpentinization of the forearc mantle, *Nature*, **417**, 536-538.
- Boudier F. and Nicolas A., 1985, Harzburgite and lherzolite subtypes in ophiolitic and oceanic environments, *Earth and Planetary Science Letters*, **76**, 84-92.
- Boudreau A.E., Mathez E.A. and McCallum I.S., 1986, Halogen geochemistry of the Stillwater and Bushveld Complexes; Evidence for transport of the platinum-group elements by Cl-rich fluids, *Journal of Petrology*, **27**, 967-986.

- Bounessah M. and Atkin B.P., 2003, An application of exploratory data analysis (EDA) as a robust technique for geochemical mapping in a semi-arid climate, *Applied geochemistry*, **18**, 1185-1195.
- Bowen N.L. and Tuttle O.F., 1949, The system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, *Geological Society of America, Bulletin*, **60**, 439-460.
- Brandon A.L. and Draper D.S., 1996, Constraints on the origin of the oxidation state of mantle overlying subduction zones: An example from Simcoe, Washington, USA, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 1739-1749.
- Brocher T.M., Parsons T., Trehu A.M., Snelson C.M. and Fisher M.A., 2003, Seismic evidence for widespread serpentinized forearc upper mantle along the Cascadia margin, *Geology*, **31**, 267-270.
- Brongniart A., 1821, Sur le gisement ou position relative des ophiolites, euphotides, jaspes, etc. dans quelques parties des Apennins, *Annales des Mines ou Recueil de Mémoires sur l'Exploitation des Mines*, **6**, 177-238.
- Bürgmann R.D., Schmidt D., Nadeau R.M., d'Alessio M., Fielding E., Manaker D., McEvilly T.V. and Murray M.H., 2000, Earthquake potential along the northern Hayward fault, California, *Science*, **289**, 1178-1182.
- Burke K., 1988, Tectonic evolution of the Caribbean, *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences*, **16**, 201-230.

## C

- Cagnioncle A.-M., Parmentier E.M. and Elkins-Tanton L.T., 2007, Effect of solid flow above a subducting slab on water distribution and melting at convergent plate boundaries, *Journal of Geophysical Research*, **112**, B09402. doi :10.1029/2007JB004934.
- Calais E., Béthoux N. and Mercier de Lépinay B., 1992, From transcurrent faulting to frontal subduction: A seismotectonic study of the northern Caribbean Plate boundary from Cuba to Puerto Rico, *Tectonics*, **11**, 114-123.
- Canil D., 1992, Orthopyroxene stability along the peridotite solidus and the origin of cratonic lithosphere beneath southern Africa, *Earth and Planetary Science Letters*, **111**, 83-95.
- Cannat M., Lagabrielle Y., Bougault H., Casey J., de Coutures N., Dmitriev L. and Fouquet Y., 1997, Ultramafic and gabbroic exposures at the Mid-Atlantic Ridge: Geological mapping in the 15 degrees N region, *Tectonophysics*, **279**, 193-213.
- Cannat M., Mével C., Maia M., Deplus C., Durand C., Gente P., Agrinier P., Belarouchi A., Dubuisson G., Hulmer E. and Reynolds J., 1995, Thin crust, ultramafic exposures, and rugged faulting patterns at the Mid-Atlantic Ridge (22°24'N), *Geology*, **23**, 49-52.
- Cannat M., 1993, Emplacement of mantle rocks in the seafloor at Mid-Atlantic Ridges, *Journal of Geophysical Research*, **98**, 4163-4172.
- Carpentier M., Chauvel C. and Mattielli N., 2008, Pb-Nd isotopic constraints on sedimentary input into the Lesser Antilles arc system, *Earth and Planetary Science Letters*, **272**, 199-211.
- Carr M.J., Feigenson M.D. and Bennett E. A., 1990, Incompatible element and isotopic evidence for tectonic control of source mixing and melt extraction along the Central-American Arc, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **105**, 369-380.
- Caruso L.J. and Chernosky Jr. J.V., 1979, The stability of lizardite, *Canadian Mineralogist*, **17**, 757-769.
- Case J.E., MacDonald W.D. and Fox P.J., 1990, Caribbean crustal provinces; Seismic and gravity evidence, In: Dengo G. and Case J. (Eds.), *The geology of North America, vol H, The Caribbean Region*, Geological Society of America, 15-36.
- Chamberlain C.P., Zeitler P.K. and Erickson E., 1991, Constraints on the tectonic evolution of the northwestern Himalaya from geochronologic and petrologic studies of Babusar Pass, Pakistan, *Journal of Geology*, **99**, 829-849.
- Chan L.H., Alt J.C. and Teagle D.A.H., 2002, Lithium and lithium isotope profiles through the upper oceanic crust: A study of seawater-basalt exchange at ODP Sites 504B and 896A, *Earth and Planetary Science Letters*, **201**, 187-201.
- Chapman J.A. and Zussman J., 1959, Further electron optical observations on crystal of antigorite, *Acta Crystallographica*, **12**, 550-552.
- Charlet L. and Polya D., 2006, Arsenic in shallow reducing groundwaters in southern Asia, an environmental health disaster, *Elements*, **2**, 91-96.
- Charlou J.L., Donval J.P., Fouquet Y., Jean-Baptiste P. and Holm N., 2002, Geochemistry of high H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR), *Chemical Geology*, **191**, 345-359.



- Chaussidon M. and Jambon A., 1994, Boron content and isotopic composition of oceanic basalts - Geochemical and cosmochemical implications – Reply, *Earth and Planetary Science Letters* **128**, 731-733.
- Chauvel C., Hofmann A.W. and Vidal P., 1992, Himu Em - the French-Polynesian connection, *Earth and Planetary Science Letters*, **110**, 99-119.
- Chernosky Jr. J.V., 1973, An experimental investigation of the serpentine and chlorite group minerals in the system  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , *PhD Thesis MIT*, Cambridge, MA.
- Chou C.L., Shaw D.M. and Crocket J.H., 1983, Siderophile trace elements in the Earth's oceanic crust and upper mantle, *Journal of Geophysical Research*, **88**, A507-A518.
- Christensen N.I., 2004, Serpentinities, peridotites, and seismology, *International Geology Review*, **46**, 795-816.
- Christensen D. and Ruff L., 1988, Seismic coupling and outer rise earthquakes, *Journal of Geophysical Research*, **93**, 13,421-13,444.
- Class C., Miller D.L., Goldstein S.L. and Langmuir C.H., 2000, Distinguishing melt and fluid components in Umnak Volcanics, Aleutian Arc, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **1**, doi: 10.1029/1999GC000010.
- Clift P., 2006, Controls on the erosion of Cenozoic Asia and the flux of clastic sediment to the ocean, *Earth and Planetary Science Letters*, **241**, 571-580.
- Cloos M., 1986, Blue-schists in the Franciscan Complex of California: Petrotectonic constraints on uplift mechanisms, *Geological society of America, Memoir*, **164**, 77-93.
- Colchen M., 1999, Ophiolitic melanges of the Ladakh Indus suture zone, a key to understanding the geodynamic evolution of the Indian and Tibetan Tethyan margin, *14<sup>th</sup> Himalaya-Karakoram-Tibet Workshop, Tübingen, Germany, Terra Nostra*, **99**, 28.
- Coleman R.G., 1971, Petrologic and geophysical nature of serpentinites, *GSA Bulletin, The Geological Society of America*, **82**, 918-987.
- Coleman R.G. and Keith T.E., 1971, A chemical study of serpentinization - Burro Mountain, California, *Journal of Petrology*, **12** (2), 311-328.
- Cooke H.C., 1936, Asbestos deposits of Thetford district, Canada, *Economic Geology*, **31**, 355-376.
- Corfield R.I., Searle M.P. and Pedersen R.B., 2001, Tectonic setting, origin, and obduction history of the spontang ophiolite, Ladakh Himalaya, NW India, *Journal of Geology*, **109**, 715-736.
- Corfield R.I., Searle M. and Owen R.G., 1999, Photang thrustsheet: An accretionary complex structurally below the Spontang ophiolite constraining timing and tectonic environment of ophiolite obduction, Ladakh, Himalaya, *Geological Society of London*, **156**, 1031-1044.
- Coward M.P., Windley B.F., Broughton R., Luff I.W., Petterson M.G., Pudsey C., Rex D. and Khan M.A., 1986, Collision tectonics in the NW Himalayas, **19**, 203-216.
- Cox K.C., 1991, A superplume event in the mantle, *Nature*, **352**, 564-565.
- Cressey B.A. and Zussman J., 1976, Electron microscopic studies of serpentinites, *Canadian Mineralogist*, **14**, 307-313.
- Currie C., Wang K., Hyndman R.D. and He J., 2004, The thermal effects of steadystate slab-driven mantle flow above a subducting plate: The cascadia subduction zone and backarc, *Earth and Planetary Science Letters*, **223** (1-2), 35-48.

## D

- Davies J.H., 1999, Simple analytic model for subduction zone thermal structure, *Geophysical Journal International*, **139**(3), 823-828.
- Davies J.H. and Stevenson D.J., 1992, Physical model of source region of subduction zone volcanics, *Journal of Geophysical Research*, **97**, 2037-2070.
- Debon F., Le Fort P., Sheppard S.M.F. and Sonet J., 1986, The four plutonic belt of the Transhimalaya-Himalaya: A chemical, mineralogical, isotopic and chronological synthesis along a Tibet-Nepal section, *Journal of Petrology*, **27**, 219-250.
- Decitre S., Deloule E., Reisberg L., James R., Agrinier P. and Mével C., 2002, Behaviour of Li and its isotopes during serpentinization of oceanic peridotites, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **3** (1), doi: 10.1029/2001GC000178.
- Dengo C.A. and Logan J.M., 1981, Implications of the mechanical and frictional behavior of serpentinites to seismogenic faulting, *Journal of Geophysical Research*, **86**, 10,771-10,782.
- Dercourt J., Ricou L.E. and Vrielynck B.E., 1993, Atlas Tethys, palaeoenvironmental maps, Gauthier-Villars, Paris, pp. 307.
- Derry L.A. and France-Lanord C., 1996, Neogene Himalayan weathering history and river  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ : Impact on the marine Sr record, *Earth and Planetary Science Letters*, **142**, 59-76.

- de Sigoyer J., Guillot S. and Dick, P., 2004, Exhumation of the ultra-high pressure Tso Moriri unit in eastern Ladakh (NW Himalaya): A case study, *Tectonics*, **23**, TC3003, doi: 10.1029/2002TC00001492.
- de Sigoyer J., Chavagnac V., Blichert-Toft J., Villa I., Luais B., Guillot S., Cosca M. and Mascle G., 2000, Dating the Indian continental subduction and collisional thickening in the northwestern Himalaya: Multichronology of the Tso Moriri eclogites, *Geology*, **28**, 487-490.
- Devouard B., Baronnet A., Van Tendeloo G. and Amelinckx S., 1997, First evidence of synthetic polygonal serpentines, *European Journal of Mineralogy*, **9**, 539-546.
- Dick H.J.B. and Bullen T., 1984, Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine type peridotites and spatially associated lavas, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **86**, 54-76.
- Ding L., Zhong D.L., Yin A., Kapp P. and Harrison T.M., 2001, Cenozoic structural and metamorphic evolution of the eastern Himalayan syntaxis (Namche Barwa), *Earth and Planet Science Letters*, **192**, 423-438.
- Di Pietro J.A. and Pogue K.R., 2004, Tectonostratigraphic subdivisions of the Himalaya: A view from the west, *Tectonics*, **23**, doi: 10.1029/2003TC001554.
- Dixit S. and Hering J.G., 2003, Comparison of arsenic V and arsenic III sorption onto iron oxides minerals: Implications for arsenic mobility: environmental science and technology, *Environmental Science Technology*, **37**, 4182-4189.
- Dolan J.F., Mullins H.T. and Wald D.J., 1998, Active tectonics of the north-central Caribbean; Oblique collision, strain partitioning, and opposing subducted slabs, *Geological Society of America Special Paper*, **326**, 1-61.
- Domanik K.J. and Holloway J.R., 2000, Experimental synthesis and phase relations of phengitic muscovite from 6.5 to 11 GPa in a calcareous metapelite from the Dabie Mountains, China, *Lithos*, **52**, 51-77.
- Domanik K.J., Hervig R.L. and Peacock S.M., 1993, Beryllium and Boron in subduction zone minerals: An ionic microprobe study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 4997-5010.
- Donnelly T.W., 1994, The Caribbean sea floor, In: Donovan S.K. and Jackson T.A. (Eds.), *Caribbean geology: An introduction*, University of West Indies publishers' association, Kingston, 41-64.
- Donnelly T.W., 1989, Geologic history of the Caribbean and Central America, In: Bally A.W. and Palmer A.R. (Eds.), *The Geology of North America: An overview*, Geological Society of America, **A**, 299-321.
- Downes H., Macdonald R., Upton B.G.J., Cox K.G., Bodinier J.-L., Mason P.R.D., James D., Hill P.G. and Hearn B.C. Jr, 2004, Ultramafic xenoliths from the Bearpaw Mountains, Montana, USA: Evidence for multiple metasomatic events in the lithospheric mantle beneath the Wyoming craton, *Journal of Petrology*, **45**, 1631-1662.
- Draper G., Gutiérrez G. and Lewis J., 1996, Thrust emplacement of the Hispaniola peridotite belt: Orogenic expression of the mid-Cretaceous Caribbean arc polarity reversal?, *Geology*, **24** (12), 1143-1146.
- Draper G. and Barros J.A., 1994, Cuba, In: Donovan S.K. and Jackson T.A. (Eds.), *Caribbean geology: An introduction*, University of West Indies Publishers' Association, Kingston, 65-86.
- Draper G., Jackson T.A. and Donovan S.K., 1994, Geologic provinces of the Caribbean region, In: Donovan S.K. and Jackson T.A. (Eds.), *Caribbean geology: An introduction*, University of West Indies publishers' association, Kingston, 3-12.
- Draper G. and Nagle F., 1991, Geology, structure, and tectonic development of the Rio San Juan Complex, northern Dominican Republic, *Geological Society of America Special Paper*, **262**, 77-95.
- Draper G. and Dengo G., 1990, History of the geological investigation in the Caribbean region, In: Dengo G. and Case J. (Eds.), *The Geology of North America, vol H, The Caribbean Region*, Geological Society of America, 1-14.
- Duncan R.A. and Hargraves R.B., 1984, Plate tectonic evolution of the Caribbean region in the mantle reference frame, In: Bonini W.E., Hargraves R.B. and Shagam R. (Eds.), *The Caribbean-South American Plate boundary and regional tectonics*, Geological Society of America Memoir, **162**, 81-84.

## E

- Earley J.W., 1958, On chlorine in serpentinized dunite, *American Mineralogist*, **43**, 148-155.
- Eberle M.A., Grasset O. and Sotin C., 2002, A numerical study of the interaction between the mantle wedge, subducting slab, and overriding plate, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **134**(3-4), 191-202.

- Eggins S.M., Woodhead J.D., Kinsley L.P.J., Mortimer G.E., Sylvester P., McCulloch M.T., Hergt J.M. & Handler M.R., 1997, A simple method for the precise determination of  $\approx 40$  trace elements in geological samples by ICP-MS using enriched isotope internal standardisation, *Chemical Geology*, **134** (4), 311-326.
- Eiler J., 2004, *Inside the subduction factory*, *Geophysical Monograph Series*, Washington D.C., **138**, pp. 622.
- Eiler J.M., Crawford A., Elliott T., Farley K.A., Valley J.W. and Stolper E.M., 2000, Oxygen isotope geochemistry of oceanic-arc lavas, *Journal of Petrology*, **41** (2), 229-256.
- Ellam R.M. and Hawkesworth C., 1988, Elemental and isotopic variations in subduction related basalts: Evidence for a three component model, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **98**, 72-80.
- Elliott T., 2003, Tracers of the slab, *In*: Eiler J. (Ed.), *AGU Monograph*, **138**, 23-45.
- Elliott T., Plank T., Zindler A., White W.M. and Bourdon B., 1997, Element transport from slab to volcanic in the Mariana arc, *Journal of Geophysical Research*, **102** (B7), 14,991-15,019.
- Epp D. and Suyenaga W., 1978, Thermal contraction and alteration of the oceanic crust, *Geology*, **6**, 726-728.
- Ernst W.G., 2006, Earth materials and human health, *International Geology Review*, **48**, 191-208.
- Escartin J. and Cannat M., 1999, Ultramafic exposures and the gravity signature of the lithosphere near the Fifteen-Twenty Fracture Zone (Mid-Atlantic Ridge, 14 degrees-16.5 degrees N), *Earth and Planetary Science Letters*, **171**, 411-424.
- Escartin J., Hirth G. and Evans B., 1997, Effects of serpentinization on the lithospheric strength and the style of normal faulting at slow-spreading ridges, *Earth and Planetary Science Letters*, **151**, 181-189.
- Escuder-Viruete J. and Pérez-Estaún A., 2006, Subduction-related P-T path for eclogites and garnet glaucophanites from the Samaná Peninsula Basement Complex, *International Journal of Earth Sciences*, **95**, 995-1017.
- Evans B.W., 2004, The serpentinite multisystem revisited; Chrysotile is metastable, *International Geology Review*, **46**, 479-506.
- Evans B.W., 1977, Metamorphism of alpine peridotite and serpentinite, *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences*, **5**, 397-447.
- Evans B.W., Johannes W., Oterdoom H. and Trommsdorf V., 1976, Stability of chrysotile and antigorite in the serpentine multisystem, *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **56**, 79-93.

## F

- Fisk M. and Kelley K.A., 2002, Probing the Pacific's oldest MORB glass: mantle chemistry and melting conditions during the birth of the Pacific Plate, *Earth and Planetary Science Letters*, **202**, 741-752.
- Fotoohi Rada G.R., Droop G.T.R., Amini S. and Moazzen M., 2005 Eclogites and blueschists of the Sistan Suture Zone, eastern Iran: A comparison of P-T histories from a subduction mélange, *Lithos*, **84**, 1-24.
- France-Lanord C., Derry L. and Michard A., 1993, Evolution of the Himalaya since Miocene time: Isotopic and sedimentologic evidence from the Bengal fan, *In*: Treloar P.J. and Searle M. (Eds.), *Himalayan Tectonics*, *Geological Society of London Special Publication*, **74**, 445-465.
- Francis T.J.G., 1981, Serpentinization faults and their role in the tectonics of slow spreading ridges, *Journal of Geophysical Research*, **86**(B12), 11,616-11,622.
- Frederico L., Crispini L., Scambelluri M. and Capponi G., 2007, Ophiolite mélange zone records exhumation in a fossil subduction channel, *Geology*, **35**, 499-502.
- Früh-Green G.L., Plas A. and Lécuyer C., 1996, 14. Petrologic and stable isotope constraints on hydrothermal alteration and serpentinization of the EPR shallow mantle at Hess Deep (site 895), *In*: Mevel C., Gillis K.M., Allan J.F. and Meyer P.S. (Eds), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **147**, 255-291
- Fryer P. and Salisbury M.H., 2006, Leg 195 synthesis: Site 1200 – Serpentinite seamounts of the Izu Bonin/Mariana convergent plate margin (ODP Leg 125 and 195 drilling results), *In* Shinohara M., Salisbury M.H. & Richter C. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **195**, 1-30.
- Fryer P., Wheat C.G. and Mottl M.J., 1999, Mariana blueschist mud volcanism: Implications for conditions within the subduction zone, *Geology*, **27**, 103-106.

- Fryer P., 1992, 36.A synthesis of Leg 125 drilling of serpentine seamounts on the Mariana and Izu-Bonin forearcs, *In* Fryer P., Pearce J.A., Stokking L.B. et al (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **125**, 593-614.
- Fryer P. and Fryer G.J., 1987, Origin of non-volcanic seamounts in a forearc environment. *In*: Keating B., Fryer P. and Batiza R. (eds), *Seamounts. Islands and atolls*, A.G.U. *Geophysical Monograph*, **43**, 61-69.
- Fukao Y., Hori S. and Ukawa M., 1983, A seismological constraint on the depth of basalt-eclogite transition in a subducting oceanic crust, *Nature*, **303**, 413-415.
- Fumagalli P. and Stixrude L., 2007, The 10Å phase at high pressure by first principles calculations and implications for the petrology of subduction zones, *Earth and Planetary Sciences Letters*, **260**, 212-226.
- Fumagalli P., Stixrude L., Poli S. and Snyder D., 2001, The 10Å phase: A high-pressure expandable sheet silicate stable during subduction of hydrated lithosphere, *Earth and Planetary Sciences Letters*, **186**, 125-141.
- Furukawa Y., 1993, Depth of the decoupling plate interface and thermal structure under arcs, *Journal of Geophysical Research*, **98**, 20,005-20,013.

## G

- Gaetani M. and Garzanti E., 1991, Multicyclic history of the northern India continental margin (northwestern Himalaya), *AAPG Bulletin*, **75**, 1427-1446.
- Galer S.J.G. and Abouchami W., 1998, Practical application of lead triple spiking for correction of instrumental mass discrimination, *Mineralogical Magazine*, **62A**, 491-492.
- García-Casco A., Torres-Roldán R.L., Iturralde-Vinent M.A., Millán G., Núñez-Cambra K., Lázaro C. and Rodríguez-Vega A., 2006, High pressure metamorphism of ophiolites in Cuba, *Geologica Acta*, **4**, 63-88.
- Garrido C.J., López Sánchez-Vizcaíno V., Gómez-Pugnaire M.T., Trommsdorff V., Alard O., Bodinier J.-L. and Godard M., 2005, Enrichment of HFSE in chlorite-harzburgite produced by high-pressure dehydration of antigorite-serpentine: Implications for subduction magmatism, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **6**, n° 1, doi: 10.1029/2004GC000791.
- Garuti G., Oddone M. and Torres-Ruiz J., 1996, Platinum-group element distribution in subcontinental mantle: Evidence from the Ivrea zone (Italy) and the Betic-Rifean cordillera (Spain and Morocco), *Canadian Journal of Earth Sciences*, **34**, 444-463.
- Garzanti E., Vezzoli G., Ando S., Paparella P. and Cliff P., 2005, Petrology of the Indus rivers sands: A key to interpret erosion history the Western Himalayan Syntaxis, *Earth and Planetary Science Letter*, **229**, 287-302.
- Garzanti E., Vezzoli G., Ando S., France-Lanord C., Singh S.K. and Foster G., 2004, Sand petrology and focused erosion in collision orogens: The Brahmaputra case, *Earth and Planetary Science Letters*, **220**, 157-174.
- Garzanti E., Baud A. and Mascle G., 1987, Sedimentary record of the northward flight of India and its collision with Eurasia (Ladakh Himalaya, India), *Geodinamica Acta*, **1**, 297-312.
- Gerya T.V. and Yuen D., 2003, Rayleigh-Taylor instabilities from hydration and melting propel 'cold plumes' at subduction zones, *Earth and Planetary Science Letters*, **212**, 47-62.
- Gerya T.V., Stöckert B. and Perchuck A.L., 2002, Exhumation of high pressure metamorphic minerals in subduction channels: A numerical simulations, *Tectonics*, **21**, 1056, doi: 10.1029/2002TC001406.
- Gill J., 1981, *Orogenic Andesites and Plate Tectonics*, Springer-Verlag, New York, 390 pp.
- Giunta G., Beccaluva L. and Siena F., 2006, Caribbean Plate margin evolution: Constraints and current problems, *Geologica Acta*, **4**, 265-277.
- Gnos E., Immenhauser A. and Peters T., 1997, Late Cretaceous/early Tertiary convergence between the Indian and Arabian plates recorded in ophiolites and related sediments, *Tectonophysics*, **271**, 1-19.
- Godard M., Jousset D. and Bodinier J.-L., 2000, Relationships between geochemistry and structure beneath a palaeo-spreading centre: A study of the mantle section in the Oman Ophiolite, *Earth and Planetary Science Letters*, **180**, 133-148.
- Gorczyk W., Guillot S., Gerya T.V. and Hattori K., 2007, Asthenospheric upwelling, oceanic slab retreat, and exhumation of UHP mantle rocks: Insights from Greater Antilles, *Geophysical Research Letters*, **34**, doi: 10.1029/2007GL031059.
- Govindaraju K., 1994, 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards, *Geostandards Newsletters*, **18** (Sp. Issue), 1-158.



- Graeber F.M. and Asch G., 1999, Three-dimensional models of P wave velocity and P-to-S velocity ratio in the southern central Andes by simultaneous inversion of local earthquake data, *Journal of Geophysical Research*, **104**, 20,237-20,256.
- Graham R.P.D., 1917, Origin of massive serpentine and chrysotile asbestos, Black Lake, Thetford area, Québec, *Economic Geology*, **12**, 154-202.
- Grauby O., Baronnet A., Devouard B., Schoumacker K. and Demirdjian L., 1998, The chrysotile-polygonal serpentine-lizardite suite synthesized from a 3MgO-2SiO<sub>2</sub>-excess H<sub>2</sub>O gel. In: *The 7th International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry* 10, *Terra Nova*, **10** (1), 24.
- Green D.H., 1973, Experimental melting studies on a model upper mantle composition at high pressure under water-saturated and water-unsaturated conditions, *Earth Planetary Science Letters*, **19**, 37-53.
- Gresens R.L., 1967, Composition-volume relationships of metasomatism, *Chemical Geology*, **2**, 47-65.
- Grobety B., 2003, Polytypes and high-order structures of antigorite: A TEM study, *American Mineralogist*, **88**, 27-36.
- Grobety B., Plas A. and Früh-Green G., 1997, Serpentinization temperature of ocean floor peridotites from the Hess Deep rift valley, Pacific Ocean, *Terra Nova*, **9**, 549.
- Grove T.L., Elkins-Tanton L.T., Parman S.W., Chatterjee N., Muntener O. and Gaetani G.A., 2003, Fractional crystallization and mantle-melting controls on calc-alkaline differentiation trends, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **145** (5), 515-533.
- Grove T.L., Parman S.W., Bowring S.A., Price R.C. and Baker M.B., 2001, The role of an H<sub>2</sub>O-rich fluid component in the generation of primitive basaltic andesites and andesites from the Mt. Shasta region, N California, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **142** (4), 375-396.
- Gueddari K., Piboule M. and Amosse J., 1996, Differentiation of platinum-group elements (PGEs) and of gold during partial melting of peridotites in the Iherzolitic massif of the Betico-Rifean range (Ronda and Beni Bousera), *Chemical Geology*, **134**, 181-197.
- Guillot S., Hattori K., Agard P., Schwartz S. and Vidal O., 2009, Exhumation processes in oceanic and continental subduction contexts: A review, *Special Volume, Subduction Zone Geodynamics, Frontiers in Earth Sciences*, 175-205.
- Guillot S. and Charlet L., 2007, Bengal arsenic, an archive of Himalaya orogeny and paleohydrology, *Journal of Environmental Science and Health*, **42**, 1-10.
- Guillot S., Garzanti E., Baratoux D., Marquer D., Mahéo G. and De Sigoyer J., 2003, Reconstructing the total shortening history of the NW Himalaya, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **4** (1) doi: 10.1029/2002GC000484.
- Guillot S., Hattori K.H., De Sigoyer J., Nägler T. and Auzende A.-L., 2001, Evidence of hydration of the mantle wedge and its role in the exhumation of eclogites, *Earth and Planetary Science Letters*, **193**, 115-127.
- Guillot S., Hattori K., De Sigoyer J., 2000, Mantle wedge serpentinization and exhumation of eclogites: insights from eastern Ladakh, northwest Himalaya, *Geology*, **28**, 199-202.
- Guillot S., Pecher A., de Sigoyer J. and Mascle G., 1999, Transition from continental subduction to collision during the India-Asia convergence, *EUG X Terra Abstract*, **4**, 52-53.
- Guillot S., de Sigoyer J., Lardeaux J.M. and Mascle G., 1997, Eclogitic metasediments from the Tso Moriri area (Ladakh, Himalaya), evidence for continental subduction during India-Asia convergence, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **128**, 197-212.
- Gunther D. and Heinrich C.A., 1999, Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier - Plenary lecture, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **14** (9), 1363-1368.

## H

- Hacker B., Abers G. and Peacock, S., 2003, Subduction factory 1. Theoretical mineralogy densities, seismic wave speeds, and H<sub>2</sub>O contents, *Journal of Geophysical Research*, **108**(B1), 10-1.
- Hacker B., 1996, Eclogite formation and the rheology, buoyancy, seismicity, and H<sub>2</sub>O content of oceanic crust, In: Bebout G.E., Scholl D.W., Kirby S.H. and Platt J.P. (Eds.), *Subduction: Top to Bottom*, AGU Monograph, Washington D.C., **96**, 195-214.
- Hamilton D.L. and Henderson C.M.B., 1968, The preparation of silicate compositions by a gelling method, *Mineralogical Magazine*, **36**, 832-838.
- Harlow G.E., Hemming S.R., Ave Lallemand H.G., Sisson V.B. and Sorensen S.S., 2004, Two high-pressure-low-temperature serpentinite-matrix mélange belts, Motagua fault zone, Guatemala: A record of Aptian and Maastrichtian collisions, *Geology*, **32**, 17-20.

- Hart S.R., Blusztajn J., Dick H.J.B., Meyer P.S. and Muehlenbachs K., 1999, The fingerprint of seawater circulation in a 500-meter section of ocean crust gabbros, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 4059-4080.
- Hasegawa A. and Zhao D., 1994, Deep structure of island arc magmatic regions as inferred from seismic observations, *In: Ryan M; (Ed.), Magmatic Systems*, Academic Press, San Diego, CA.
- Hattori K.H. and Guillot S., 2007, Geochemical character of serpentinites associated with high- to ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Alps, Cuba, and the Himalayas: Recycling of elements in subduction zones, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **8** (9), doi: 10.1029/2007GC001594.
- Hattori K., Takahashi Y., Guillot S. and Johanson B., 2005, Occurrence of arsenic (V) in forearc mantle serpentinites based on X-ray absorption spectroscopy study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69** (23), 5585-5596.
- Hattori K.H. and Guillot S., 2003, Volcanic fronts form as a consequence of serpentinite dehydration in the forearc mantle wedge, *Geology*, **31** (6), 525-528.
- Hauff F., Hoernle K. and Schmidt A., 2003, Sr-Nd-Pb composition of Mesozoic Pacific oceanic crust (site 1149 and 801, ODP Leg 185), *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **4** (8), 8913, doi: 10.1029/2002GC000421.
- Hawkesworth C.J., Turner S.P., McDermott F., Peate D.W. and van Calsteren P., 1997, U-Th isotopes in arc magmas: Implications for element transfer from the subducted crust, *Science*, **276** (5312), 551-555.
- Hawkesworth C.J., Gallagher K., Hergt J.M. and McDermott F., 1993a, Mantle and slab contributions in arc magmas, *Annual Reviews of Earth and Planetary Science*, **21**, 175-204.
- Hawkesworth C.J., Gallagher K., Hergt J.M. and McDermott F., 1993b, Trace-element fractionation processes in the generation of island-arc basalts, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A*, **342**(1663), 179-191.
- Hawkesworth C.J., Hergt J.M., Ellam R.M. and McDermott F., 1991a, Element fluxes associated with subduction related magmatism, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A*, **335**(1638), 393-405.
- Hawkesworth C.J., Hergt J.M., McDermott F. and Ellam R.M., 1991b, Destructive margin magmatism and the contributions from the mantle wedge and subducted crust, *Australian Journal of Earth Science*, **38**(5), 577-594.
- Hébert R., Adamson A.C. and Komor S.C., 1990, Metamorphic petrology of ODP Leg 109, Hole 670A, serpentinitized peridotites: Serpentinization processes at a slow spreading ridge environment, *In: Detrick R., Honnorez J., Bryan W.B. and Juteau T. (Eds.), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **106-109**, 103-113.
- Hermann J., Müntener O. and Scambelluri M., 2000, The importance of serpentinite mylonites for subduction and exhumation of oceanic crust, *Tectonophysics*, **327**, 225-238.
- Hilaret N., Reynard B., Wang Y., Daniel I., Merkel S., Nishiyama N. and Petitgirard S., 2007, High-pressure creep of serpentine, interseismic deformation, and initiation of subduction, *Science*, **318**, 1910-1913.
- Hirth G. and Kohlstedt D., 1996, Water in the oceanic upper mantle: Implications for rheology, melt extraction and the evolution of the lithosphere, *Earth and Planetary Science Letters*, **144**(1-2), 93-108.
- Hodges K.V., Parrish R.R. and Searle M.P., 1996, Tectonic evolution of the central Annapurna Range, Nepalese Himalayas, *Tectonics*, **15**, 1264-1291.
- Hofmann A.W., 1988, Chemical Differentiation of the Earth - The Relationship between mantle, continental-crust, and oceanic-crust, *Earth and Planetary Science Letters*, **90**, 297-314.
- Holcombe T.L., Ladd J.W., Westbrook G.K., Edgar N.T. and Bowland C.L., 1990, Caribbean marine geology: Ridges and basins of the plate interior, *In: Dengo G. and Case J. (Eds.), The geology of North America, vol H, The Caribbean Region*, Geological Society of America, 231-260.
- Holm N.G. and Charlou J.L., 2001, Initial indications of abiogenic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge, *Earth and Planetary Science Letters*, **191**, 1-8.
- Honegger K., Dietrich V., Frank W., Gansser A., Thoni M. and Trommsdorff V., 1982, Magmatism and metamorphism in the Ladakh Himalayas (the Indus-Tsangpo Suture Zone), *Earth and Planetary Science Letters*, **60**, 253-292.
- Horita J. and Berndt M.E., 1999, Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions, *Science*, **285**, 1055-1057



- Horton T.W., Becker J.A., Craw D., Koons P.O. and Chamberlain C.P., 2001, Hydrothermal arsenic enrichment in an active mountain belt: Southern Alps, New Zealand, *Chemical Geology*, **177**, 323-339.
- Hostettler P.B., Coleman R.G., Mumpton F.A. and Evans B.W., 1966, Brucite in alpine serpentinites, *American Mineralogist*, **51**, 75-98.
- Hubbert M.K. and Rubey W.W., 1959, Role of fluid pressure in mechanics of overthrust faulting, *Geological Society of America Bulletin*, **70**, 115-166.
- Hyndman R.D., Currie C.A. and Mazzotti S.P., 2005, Subduction zone backarcs, mobile belts, and orogenic heat, *GSA Today*, **15**(2), 4-10.

## I

- Iishi K. and Saito M., 1973, Synthesis of antigorite, *American Mineralogist*, **58**, 915-919.
- Ionov D.A., Savoyant L. and Dupuy C., 1992, Application of the ICP-MS technique to trace element analysis of peridotites and their minerals, *Geostandard Newsletters*, **16**, 311-315.
- Irwin W.P. and Barnes I., 1975, Effect of geologic structure and metamorphic fluids on seismic behavior of the San Andreas fault system in central and northern California, *Geology*, **3**(12), 713-716.
- Isacks B.L. and Barazangi M., 1977, *In*: Island arcs, deep sea trenches and back-arc basins, *American Geophysical Union, Washington: DC*, 99-114.
- Ishii T., Robinson P.T., Maekawa H. and Fiske R., 1992, Petrological studies of peridotites from diapiric serpentinite seamounts in the Izu-Ogasawara-Mariana forearc, Leg 125, *In*: Fryer P., Pearce J.A. and Stokking L.B. *et al.* (Eds), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, College Station, TX: Ocean Drilling Program, **125**, 445-485.
- Iturralde-Vinent M.A. and Lidiak E.G., 2006, Caribbean tectonic, magmatic, metamorphic and stratigraphic events: Implications for Plate Tectonics (UNESCO/IUGS IGCP Project 433 "Caribbean Plate Tectonics"), *Geologica Acta*, **4**, 1-5.
- Iturralde-Vinent M.A., 1998, Sinopsis de la constitución geológica de Cuba, *In*: Melgarejo J.C. and Proenza J.A. (Eds.), *Geología y metalogenia de Cuba: Una introducción*, *Acta Geologica Hispanica*, **33** (1-4), 9-56.
- Iturralde-Vinent M.A., 1996, Introduction to Cuban Geology and Geophysics, *In*: Iturralde-Vinent M.A. (Ed.), *Ophiolites y Arcos Volcánicos de Cuba, IUGS-UNESCO Project 364, Caribbean Ophiolites and Volcanic Arcs, Special Contribution*, **1**, 3-35.
- Iturralde-Vinent M.A., 1994a, Cuban geology: A new plate tectonic synthesis, *Journal of Petroleum Geology*, **17**, 39-69.
- Iturralde-Vinent M.A., 1994b, Circum-caribbean tectonic and igneous activity and the evolution of Caribbean plate: Discussion, *Geological Society of America Bulletin*, **85**, 1961-1962.
- Iwamori H. and Zhao D., 2000, Melting and seismic structure beneath the northeast Japan arc, *Geophysical Research Letters*, **27**, 425-428.

## J

- Jadodzinski H. and Kunze G., 1954a, Die Rollchen-struktur des chrysotils. I Allgemeine Beugungstheorie und Klienwinkelstreuung, *N. Jahrb. Mineral.*, Mh, 95-108.
- Jadodzinski H. and Kunze G., 1954b, Die Rollchen-struktur des chrysotils. II Weitwinklinterferenzen, *N. Jahrb. Mineral.*, Mh, 113-130.
- James K.H., 2006, Arguments for and against the Pacific origin of the Caribbean Plate: Discussion, finding for an inter-American origin, *Geologica Acta*, **4**, 279-302.
- Janecky D.R. and Seyfried W.E., 1986, Hydrothermal serpentinization of peridotite within the oceanic crust: Experimental investigation of mineralogy and major element chemistry, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 1357-1378.
- Jasmund K. and Sylla H.M., 1972, Synthesis of Mg- and Ni-antigorite: A correction, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **34**, 346.
- Jasmund K. and Sylla H.M., 1971, Synthesis of Mg- and Ni-antigorite, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **34**, 84-86.
- Jochum K.P. and Stoll B., 2008, Reference materials for elemental and isotopic analyses by LA-(MC)-ICP-MS: successes and outstanding needs, *In*: Sylvester P. (Ed.), *Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current practices and outstanding issues*, *Mineralogical Association Canada*, 147-168.
- Jochum K.P., Willbold M., Raczek I., Stoll B. and Herwig K., 2005, Chemical characterisation of the USGS reference glasses GSA-1G, GSC-1G, GSD-1G, GSE-1G, BCR-2G, BHVO-2G and

- BIR-1G using EPMA, ID-TIMS, ID-ICPMS and LA-ICPMS, *Geostandards and Geoanalytical Research*, **29**(3), 285-302.
- Jochum K.P. and Verma S.P., 1996, Extreme enrichment of Sb, Tl and other trace elements in altered MORB, *Chemical Geology*, **130**, 289-299.
- Johannes W., 1975, Zur synthese und thermischen stabilität von Antigorit, *Fortschritte der Mineralogie, Beihefte*, **53**, 36.
- Johannes W., 1968, Experimental investigation of the reaction forsterite + H<sub>2</sub>O = serpentine + brucite, *Contributions to Mineralogy and Petrography*, **19**, 309-315.
- ## K
- Kadarusman A., Massonne H.J., Van Roermund H., Permana H. and Munasri A., 2007, P-T evolution of eclogites and blueschists from the Luk Ulo Complex of Central Java, Indonesia, *International Geology Review*, **49**, 329-356.
- Kamenetsky V.S., Crawford A.J., Eggins S. and Muhe R., 1997, Phenocryst and melt inclusion chemistry of near-axis seamounts, Valu Fa Ridge, Lau Basin: Insight into mantle wedge melting and addition of subduction components, *Earth and Planetary Science Letters*, **151**, 205-223.
- Kamiya S. and Kobayashi Y., 2000, Seismological evidence for the existence of serpentinized wedge mantle, *Geophysical Research Letters*, **27**, n° 6, 819-822.
- Karson J.A., Klein E.M., Hurst S.D., Lee C.E., Rivizzigno P.A., Curewitz D., Morris A.K. and Hess Deep '99 Scientific Party, 2002, Structure of uppermost fast-spread oceanic crust exposed at the Hess Deep Rift: Implications for subaxial processes at the East Pacific Rise. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **3**, doi:10.1029/2001GC000155.
- Katz R.F., Spiegelman M. and Langmuir C.H., 2003, A new parameterization of hydrous mantle melting, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, doi: 10.1029/2002GC000433.
- Kay R.W., 1980, Volcanic arc magmas - Implications of a melting-mixing model for element recycling in the crust-upper mantle system, *Journal of Geology*, **88** (5), 497-522.
- Kelemen P.B., Rilling J.L., Parmentier E.M., Mehl L. and Hacker B., 2003a, Thermal structure due to solid-state flow in the mantle wedge beneath arcs, In: Eiler J. (Ed.), *Inside the subduction factory*, *Geophys. Monogr. Ser., AGU, Washington D.C.*, **138**, 293-309.
- Kelemen P.B., Hanghøj K. and Greene A.R., 2003b, One view of the geochemistry of subduction-related magmatic arcs, with an emphasis on primitive andesite and lower crust, In: Rudnick R.L. (Ed.), *Geochemistry of the Crust*, Vol. 3, Elsevier.
- Kelemen P.B., Hart S.R. and Bernstein S., 1998, Silica enrichment in the continental upper mantle via melt/rock reaction, *Earth and Planetary Science Letters*, **164**, 387-406.
- Kelemen P.B., 1995, Genesis of high Mg-number andesites and the continental-crust, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **120** (1), 1-19.
- Kelemen P.B., Shimizu N. and Salters V.J.M., 1995, Extraction of Mid-Ocean-Ridge Basalt from the upwelling mantle by focused flow of melt in dunite channels, *Nature*, **375**, 747-753.
- Kelemen P.B., Shimizu N. and Dunn T., 1993, Relative depletion of Niobium in some arc magmas and the continental-crust - Partitioning of K, Nb, La and Ce during melt/rock reaction in the upper-mantle, *Earth and Planetary Science Letters*, **120** (3-4), 111-134.
- Kelemen P.B., Dick H.J.B. and Quick J.E., 1992, Formation of harzburgite by pervasive melt rock reaction in the upper mantle, *Nature*, **358**, 635-641.
- Kelley K.A., Plank T., Ludden J. and Staudigel, H., 2003, Composition of altered oceanic crust at ODP Sites 801 and 1149, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **4**, doi: 1029/2002GC000435.
- Keppler H., 1996, Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction-zone fluids, *Nature*, **380**, 237-240.
- Kerr A.C., White R.V., Thompson P.M.E., Tarney J. and Saunders A.D., 2003, No oceanic plateau - no Caribbean plate? The seminal role of an oceanic plateau in Caribbean plate evolution, In: Bartolini C., Buffler R.T. and Blickwede J. (Eds.), *The Circum-Gulf of Mexico and the Caribbean: Hydrocarbon habitats, basin formation, and plate tectonics*, *American Association of Petroleum Geologists Memoir*, **79**, 126-168.
- Kerr A.C., Aspden J.A., Tarney J. and Pilatasig L.F., 2002, The nature and provenance of accreted oceanic terranes in western Ecuador: Geochemical and tectonic constraints, *Journal of the Geological Society of London*, **159**, 577-594.
- Kerr A.C., Iturralde-Vinent M.A., Saunders A.D., Babbs T.L. and Tarney J., 1999, A new plate tectonic model of the Caribbean: Implications from a geochemical reconnaissance of Cuban Mesozoic volcanic rocks, *Geological Society of America Bulletin*, **111** (11), 1581-1599.

- Kerr A.C., Tarney J., Nivia A., Marriner G.F. and Saunders A.D., 1998, The internal structure of oceanic plateaus: Inferences from obducted Cretaceous terranes in western Colombia and the Caribbean, *Tectonophysics*, **292**, 173-188.
- Kerr A.C., Tarney J., Marriner G.F., Nivia A. and Saunders A.D., 1997a, The Caribbean-Colombian Cretaceous igneous province: The internal anatomy of an oceanic plateau, *In: Mahoney J.J. and Coffin M. (Eds.), Large igneous provinces; continental, oceanic and planetary flood volcanism, Geophysical Monograph Series, American Geophysical Union*, **100**, 123-144.
- Kerr A.C., Marriner G.F., Tarney J., Nivia A., Saunders A.D., Thirlwall M.F. and Sinton C.W., 1997b, Cretaceous basaltic terranes in Western Colombia: Elemental, chronological and Sr- Nd isotopic constraints on petrogenesis, *Journal of Petrology*, **38**, 677-702.
- Kerrick D.M., 2002, Serpentinite seduction, *Science*, **298**, 1344-1345.
- Kesler S.E., Campbell I.H. and Allen C.M., 2005, Age of the Los Ranchos Formation, Dominican Republic: Timing and tectonic setting of primitive island arc volcanism in the Caribbean region, *Geological Society of America Bulletin*, **117**, 987-995.
- Kesson S.E. and Ringwood A.E., 1989, Slab-mantle interactions 2. The formation of diamonds, *Chemical Geology*, **78**, 97-118.
- Khodyrev O.Y. and Agoshkov V.M., 1986, Phase transitions in serpentine in the MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at 40-80 kbar, *Geochemistry International*, **23** (7), 47-52.
- Kimball K.L., Spear F.S. and Dick H.J.B., 1985, High temperature alteration of abyssal ultramafics from the Islas Orcadas Fracture Zone, South Atlantic, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **91**, 307-320.
- Kinniburgh D.G. and Smedley P.L. eds., 2001, Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh, *Keyworth, UK, British Geological Survey Technical Report*, WC/00/19.
- Kirby S.H., Engdahl E.R. and Delonger R., 1996, Intraslab earthquakes and arc volcanism: Dual physical expressions of crustal and uppermost mantle metamorphism in subducting slabs. *In: Subduction: Top to bottom* (edited by al., B. G. E. e.). *A.G.U. Geophysical Monographs*, **96**, 195-214.
- Kitahara S., Takenouchi S. and Kennedy G.C., 1966, Phase relations in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at high temperatures and pressures, *American Journal of Science*, **264**, 223-233.
- Klein E.M., 2003, Geochemistry of the igneous oceanic crust, *In: Rudnick R.L. (ed.), The Crust, Treatise on Geochemistry*, Elsevier, **3**, 433-463.
- Klein C. and Hurlbut C.S., 1993, *Manual of mineralogy, 21st edition, revised after Dana J.D.*, Wiley and Sons.
- Klootwijk C.T., Gee J.S., Peirce J.W., Smith G.M. and McFadden P.L., 1992, An early India-Asia contact - Paleomagnetic constraints from Ninetyeast Ridge, ODP Leg 121, *Geology*, **20**, 395-398.
- Kogiso T., Tatsumi Y. and Nakano S., 1997, Trace element transport during dehydration processes in the subducted oceanic crust: 1. Experiments and implications for the origin of ocean island basalts, *Earth and Planetary Science Letters*, **148**, 193-205.
- Komor S.C., Grove T.L. and Hébert R., 1990, Abyssal peridotites from ODP Hole 670A (21°10'N, 45°02'W): Residues of mantle melting exposed by non constructive axial divergence, *In: Detrick R., Honnorez J., Bryan W.B. and Juteau T. (Eds.), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **106-109**, 85-101.
- Komor S.C., Elthon D. and Casey J.F., 1985, Serpentinization of cumulate ultramafic rocks from the North Arm Mountain massif of the Bay of Islands ophiolite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 2331-2338.
- Kong L.S., Solomon S.C. and Purdy G.M., 1992, Microearthquake characteristics of a mid-ocean ridge along axis high, *Journal of Geophysical Research*, **97**, 1659-1685.
- Korenaga J. and Karato S.-I., 2008, A new analysis of experimental data on olivine rheology, *Journal of Geophysical Research*, **113**, B02403.
- Korytkova E.N. and Makarova L.A., 1972, Experimental investigation of the hydrothermal alteration of olivine in connection with the formation of asbestos, *Geochemistry International*, **9**, 957-961.
- Krebs M., Maresch W.V., Schertl H.-P., Münker C., Baumann A., Draper G., Idleman B. and Trapp E., 2008, The dynamics of intra-oceanic subduction zones: A direct comparison between fossil petrological evidence (Rio San Juan Complex, Dominican Republic) and numerical simulation, *Lithos*, **103**, 106-137.
- Kunze G., 1961, Antigorit. Strukturtheoretische Grundlagen und ihre praktische Bedeutung für die weitere Serpentin-Forschung, *Fortschr. Mineral.*, **39**, 206-324.
- Kunze G., 1958, Die gewellte Struktur des Antigorits, *Zeitschrift für Kristallographie*, **110**, 282-320.

## L

- Ladd J.W., Holcombe T.L., Westbrook G.K. and Edgar N.T., 1990, Caribbean marine geology: Active margins of the plate boundary, *In: Dengo G. and Case J. (Eds.), The Geology of North America, vol H, The Caribbean Region, Geological Society of America*, 261-290.
- Lagabrielle Y. and Cannat M., 1990, Alpine Jurassic ophiolites resemble the modern central Atlantic basement, *Geology*, **18**, 319-322.
- Lallemant S., Huchon P., Jolivet L. and Prouteau G., 2004, *Convergence Lithosphérique*, Vuibert, Paris, pp. 182.
- Lallemant S., Liu C.-S., Dominguez S., Schnurle P., Malavieille J., Angelier J., Deffontaines B., Fournier M., Collot J.-Y., Hsu S.-K., Liu S.-Y., Le Formal J.-P., Sibuet J.-C., Thureau N., Lu C.-Y. and Wang F., 1999, Trench-parallel stretching and folding of forearc basins and lateral migration of the accretionary wedge in the southern Ryukyus: A case of strain partition caused by oblique convergence, *Tectonics*, **18**(2), 231-247.
- Lallemant S., 1999, *La subduction océanique*, Gordon & Breach Science Publishers, London, pp. 208.
- Lapierre H., Bosch D., Dupuis V., Polvé M., Maury R.C., Hernandez J., Monié P., Yeghicheyan D., Jaillard E., Tardy M., Mercier de Lépinay B., Mamberti M., Desmet A., Keller F. and Sénebier F., 2000, Multiple plume events in the genesis of the peri-Caribbean Cretaceous oceanic plateau province, *Journal of Geophysical Research*, **105**, 8403- 8421.
- Lapierre H., Dupuis V., Mercier de Lépinay B., Bosch D., Monié P., Tardy M., Maury R.C., Hernandez J., Polvé M., Yeghicheyan D. and Cotten J., 1999, Late Jurassic oceanic crust and upper Cretaceous Caribbean Plateau picritic basalts exposed in the Duarte igneous complex, Hispaniola, *The Journal of Geology*, **107**, 193-207.
- Larson R.L., 1991, Latest pulse of earth: Evidence for mid-Cretaceous superplume, *Geology*, **19**, 547-550.
- Lebron M.C. and Perfit M.R., 1994, Petrochemistry and tectonic significance of Cretaceous island-arc rocks, Cordillera Oriental, Dominican Republic, *Tectonophysics*, **229**, 69-100.
- Lebron M.C. and Perfit M.R., 1993, Stratigraphic and petrochemical data support subduction polarity reversal of the Cretaceous Caribbean Island Arc, *The Journal of Geology*, **101**, 389-396.
- Leeman W.P. and Sisson V.B., 1996, *In: Grew E.S. and Anovitz L.M. (Eds.), Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry, Mineralogical Society of America, Washington, D.C.*, 645-707.
- Leeman W.P., 1996, *In: Bebout G.E., Scholl D.W., Kirby S.H. and Platt J.P (Eds.), Subduction: Top to Bottom, American Geophysical Union Monograph 96*, 269-276.
- Leeman W.P., Carr M.J. and Morris J.D., 1994, Boron geochemistry of the Central American Volcanic Arc: Constraints on the genesis of subduction-related magmas, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 149-168.
- Leeman W.P., Sisson V.B. and Reid M.R., 1992, Boron geochemistry of the lower crust: Evidence from granulite terranes and deep crustal xenoliths, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 775-788.
- Le Fort P., 1975, Himalaya: The collided range. Present knowledge of the continental arc, *American Journal of Sciences*, **275A**, 1-44.
- Lewis J.F., Escuder Viruete J., Hernaiz Huerta P.P., Gutierrez G., Draper G. and Pérez-Estaún A., 2002, Subdivisión geoquímica del Arco de Isla Circum-Caribeño, Cordillera Central Dominicana: Implicaciones para la formación, acrecio y crecimiento cortical en un ambiente intraoceánico, *Acta Geologica Hispanica*, **37**, 81-122.
- Lewis J.F. and Draper G., 1990, Geology and tectonic evolution of the northern Caribbean margin, *In: Dengo G. and Case J. (Eds.), The Geology of North America, vol H, The Caribbean Region, Geological Society of America*, 77-140.
- Li X.P., Rahn M. and Bucher K., 2004, Serpentinities of the Zermatt-Saas ophiolite complex and their texture evolution, *Journal of Metamorphic Geology*, **22**, 159-177.
- López Sánchez-Vizcaíno V., Gómez-Pugnaire M.T., Garrido C.J., Padrón-Navarta J.A. and Mellini M., 2009, Breakdown mechanisms of titanclinochumite in antigorite serpentinite (Cerro del Almirez massif, S. Spain): A petrological and TEM study, *Lithos*, **107**, 216-226.
- López Sánchez-Vizcaíno V., Trommsdorff V., Gómez-Pugnaire M.T., Garrido C.J., Müntener O. and Connolly J.A.D., 2005) Petrology of titanian clinohumite and olivine at the high-pressure breakdown of antigorite serpentinite to chlorite harzburgite (Almirez Massif, S. Spain), *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **149**, 627-646.



## M

- MacDonald R., Hawkesworth C.J. and Heath E., 2000, The Lesser Antilles volcanic chain: A study in arc magmatism, *Earth Science Reviews*, **49**, 1-76.
- Maekawa H., Shozui M., Ishii T., Fryer P. and Pearce J.A., 1993, Blueschist metamorphism in an active subduction zone, *Nature*, **364**, 520-523.
- Mahéo G., Bertrand H., Guillot S., Villa I.M., Keller F. and Capiez P., 2004, The South Ladakh ophiolites (NW Himalaya, India): An intra-oceanic tholeiitic arc origin with implications for the closure of the Neo-Tethys, *Chemical Geology*, **203**, 273-303.
- Mahéo G., Bertrand H., Guillot S., Mascle G., Pecher A., Picard C. and de Sigoyer, J., 2000, Témoins d'un arc immature tethysien dans les ophiolites du Sud Ladakh (NW Himalaya, Inde), *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*, **330**, 289-295.
- Malfait B.T. and Dinkelman M.G., 1972, Circum-Caribbean tectonic and igneous activity and the evolution of the Caribbean plate, *Geological Society of America Bulletin*, **83**, 251-272.
- Mamberti M., Lapierre H., Bosch D., Jaillard E., Ethien R., Hernandez J. and Polvé M., 2003, Accreted fragments of the Late Cretaceous Caribbean-Colombian Plateau in Ecuador, *Lithos*, **66**, 173-199.
- Manhès G., Allègre C.J. and Provost A., 1984, U-Th-Pb systematics of the eucrite "Juvinas": Precise age determination and evidence for exotic lead, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 2247-2264.
- Mann P., 1999, Caribbean sedimentary basins: Classification and tectonic setting, In: Mann P. (Ed.), *Caribbean basins, sedimentary basins of the world, Elsevier Science B.V.*, **4**, 3-31.
- Mann P., Draper G. and Lewis J.F., 1991, An overview of the geologic and tectonic development of Hispaniola, *Geological Society of America Special Paper*, **262**, 1-28.
- Mann P., Schubert C. and Burke K., 1990, Review of Caribbean neotectonics, In: Dengo G. and Case J. (Eds.), *The geology of North America, vol H, The Caribbean Region, Geological Society of America*, 307-338.
- Marchesi C., 2006, Petrogenesis of the ultramafic and mafic rocks from the Bayarí-Baracoa Ophiolitic Belt and the spatially-related volcanism (eastern Cuba), Ph-D thesis, Universidad de Granada, 139 p. + appendix.
- Marini J.C., Chauvel C. and Maury R.C., 2005, Hf isotope compositions of northern Luzon arc lavas suggest involvement of pelagic sediments in their source, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **149** (2), 216-232.
- Martin B. and Fyfe W.S., 1970, Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization, *Chemical Geology*, **6**, 185-202.
- Mattson P.H., 1979, Subduction, buoyant breaking, flipping and strike-slip faulting in the northern Caribbean, *Journal of Geology*, **87**, 293-304.
- Matschullat J., 2000, Arsenic in the geosphere - A review, *Science of the Total Environment*, **249**, 297-312.
- Maury R.C., Westbrook G.K., Baker P.E., Bouysse P. and Westercamp D., 1990, Geology of the Lesser Antilles, In: Dengo G. and Case J. (Eds.), *The Geology of North America, vol H, The Caribbean Region, Geological Society of America*, 141-166.
- McArthur J.M., Howarth R.J. and Bailey T.R., 2001, Strontium isotope stratigraphy: LOWESS version 3: Best fit to the marine Sr-isotope curve for 0-509 Ma and accompanying look-up table for deriving numerical age, *Journal of Geology*, **109**, 155-170.
- McCaig A.M., 1988, Deep fluid circulation in fault zones, *Geology*, **16**, 867-870.
- McCann W.R. and Pennington W.D., 1990, Seismicity, large earthquakes, and the margin of the Caribbean Plate, In: Dengo G. and Case J. (Eds.) *The Geology of North America, vol H, The Caribbean Region, Geological Society of America*, 291-306.
- McCulloch M.T. and Bennett V.C., 1994, Progressive growth of the Earth's continental-crust and depleted mantle - Geochemical constraints, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 4717-4738.
- McCulloch M.T. and Gamble J.A., 1991, Geochemical and geodynamical constraints on subduction zone magmatism, *Earth and Planetary Science Letters*, **102** (3-4), 358-374.
- McDonough W.F. and Sun S.-S., 1995, The composition of the Earth, *Chemical Geology*, **120**, 223-253.
- Meade C. and Jeanloz R., 1991, Deep-focus earthquakes and recycling of water into the Earth's mantle. *Science*, **252**, 68-72.

- Mellini M. and Zanazzi P.F., 1987, Crystal structures of lizardite-1T and lizardite-2H1 from Coli, Italy, *American Mineralogist*, **72**, 943-948.
- Mellini M., Trommsdorff V. and Compagnoni R., 1987, Antigorite polysomatism: Behaviour during progressive metamorphism, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **97**, 147-155.
- Mellini M., 1986, Chrysotile and polygonal serpentine from the Balangero serpentinite, *Mineralogical Magazine*, **50**, 301-306.
- Mellini M., 1982, The crystal structure of lizardite-1T: Hydrogen bonds and polytypism, *American Mineralogist*, **67**, 587-598.
- Meschede M. and Frisch W., 1998, A plate tectonic model for the Mesozoic and Early Cenozoic history of the Caribbean plate, *Tectonophysics*, **296**, 269-291.
- Mével C., 2003, Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges, *Comptes Rendus Géoscience*, **335**, 825-852.
- Mével C. and Stamoudi C., 1996, Hydrothermal alteration of the upper mantle section at Hess Deep, In: Mével C., Gillis K. and Allan J. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **147**, 293-309.
- Meyerhoff A.M. and Hatten C.W., 1968, Diapiric structures in Central Cuba, *Memoir. Am. Ass. of Petrol. Geol.*, **8**, 315-357.
- Mibe K., Fujii T. and Yasuda A., 2002, Composition of aqueous fluid coexisting with mantle minerals at high pressure and its bearing on the differentiation of the Earth's mantle, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, 2273-2285.
- Mibe K., Fujii T. and Yasuda A., 1999, Control of the location of the volcanic front in island arcs by aqueous fluid connectivity in the mantle wedge, *Nature*, **401**, 259-262.
- Middleton A.P. and Whittaker E.J.W., 1976, The structure of Povlen-type chrysotile, *Canadian Mineralogist*, **14**, 301-306.
- Millan G., 1993, Evolucion de la estructura del macizo de Escambray, sur de Cuba central: Evolution of the structure of the Escambray Massif, south-central Cuba, *Ciencias de la Tierra y del Espacio*, **21-22**, 26-45.
- Millan G. and Somin M.L., 1985, Nuevos aspectos sobre la estratigrafía del macizo metamórfico del Escambray / New aspects about the stratigraphy of the Escambray metamorphic massif. *Reporte de Investigacion del Instituto de Geología y Paleontología*, **2**, 74.
- Miyashiro A., Shido F. and Ewing M., 1969, Composition and origin of serpentinites from the Mid-Atlantic Ridge near 24 and 30°N, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **23**, 117-127.
- Moll M., Paulick H., Suhr G. and Bach W., 2007, Data report: Microprobe analyses of primary phases (olivine, pyroxene, and spinel) and alteration products (serpentine, iowaite, talc, magnetite, and sulfides) in Holes 1268A, 1272A, and 1274A, In: Kelemen J., Kikawa E. and Miller D.J. (Ed.), *Scientific Results of Ocean Drilling Program Leg 209, TAMU, College Station TX, USA*, **209**.
- Molnar P., England P. and Martinod J., 1993, Mantle dynamics, uplift of the Tibetan Plateau, and the Indian monsoon, *Reviews of Geophysics*, **31**, 357-396.
- Molnar P. and Sykes L.R., 1969, Tectonics of the Caribbean and middle America regions from focal mechanism and seismicity, *Geological Society of America Bulletin*, **80**, 1639-1684.
- Molnar P. and Oliver J., 1969, Lateral variations of attenuation in the upper mantle and discontinuities in the lithosphere, *Journal of Geophysical Research*, **74**, 2648-2682.
- Moody J.B., 1976, Serpentinization: A review, *Lithos*, **9**, 125-138.
- Moore D.E. and Lockner D., 2007, Comparative deformation behavior of minerals in serpentinized ultramafic rocks: Application to the slab-mantle interface in subduction zones, *International Geology Review*, **49**, 401-415.
- Moore D.E. and Rymer M.J., 2007, Talc-bearing serpentinite and the creeping section of the San Andreas fault, *Nature*, **448**, 795-797.
- Moore J.C. and Vrolijk P., 1992, Fluids in accretionary prisms, *Reviews of Geophysics*, **30**, 113-135.
- Moorhouse W.W., 1959, The study of rocks in thin section, Harper & Row, New York.
- Moran A.E., Sisson V.B. and Leeman W.P., 1992, Boron depletion during progressive metamorphism: Implications for subduction processes, *Earth and Planetary Science Letters*, **111**, 331-349.
- Morris J., Leemann W. and Tera F., 1990, The subducted component in island arc lavas: Constraints from Be isotopes and B-Be systematics, *Nature*, **344**, 31-36.
- Morris A.E.L., Taner I., Meyerhoff H.A. and Meyerhoff A.A., 1990b, Tectonic evolution of the Caribbean region; Alternative hypothesis, In: Dengo G. and Case J. (Eds.), *The Geology of North America, vol H, The Caribbean Region*, Geological Society of America, 433-457.



- Mugnier J.L., Huyghe P., Leturmy P. and Jouanne F., 2004, Episodicity and rates of thrust-sheet motion in the Hiamalayas (western Nepal), *In: McClay K.R. (Ed.), Thrust tectonics and hydrocarbon system, AAPG Memoir*, **82**, 91-114.
- Münker C., 2000, The isotope and trace element budget of the cambrian devil river arc system, New Zeland: Identification of four source components, *Journal of Petrology*, **41** (6), 759-788.
- Mutter C.Z. and Mutter J.C., 1993, Variation in thickness of Layer 3 dominated oceanic crustal structure, *Earth and Planetary Science Letters*, **117**, 295-317.
- Myers J.D., Marsh B.D. and Sinha A.K., 1985, Strontium isotopic and selected trace element variations between two Aleutian volcanic centers (Adak and Atka): Implications for the development of arc volcanic plumbing systems, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **91**, 221-234.
- Myhashiro A., 1965, *Metamorphic Rocks and Metamorphic Belts*, Iwanami Syoten, Tokyo, pp. 458.

## N

- Nakamura Y. and Kushiro I., 1974, Composition of the gas phase in  $Mg_2SiO_4-SiO_2-H_2O$  at 15 kbar, *Carnegie Institution of Washington Yearbook*, **73**, 255-258.
- Nickson R., McArthur J., Shrestha B.R., Kyaw-Myint T.O. and Lowry D., 2005, Arsenic and other drinking water quality issues, Muzaffargarh District, Pakistan, *Applied Geochemistry*, **20**, 55-68.
- Nickson R., McArthur J., Ravenscroft P., Burgess W. and Ahmed I.K.M., 2000, Mechanism of arsenic poisoning of groundwater in Bangladesh and West Bengal, *Applied Geochemistry*, **15**, 403-413.
- Niu Y., 2004, Bulk-rock major and trace element compositions of abyssal peridotites: implications for mantle melting, melt extraction and post-melting processes beneath Mid-Ocean Ridges, *Journal of Petrology*, **45** (12), 2423-2458.
- Nixon P.H. (Ed.), 1987, *Mantle Xenoliths*, New York: John Wiley, pp. 844.
- Noll P.D. Jr., Newsom H.E., Leeman W.P. and Ryan J.G., 1996, The role of hydrothermal fluids in the production of subduction zone magmas: Evidence from siderophile and chalcophile trace elements and boron, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 587-611.

## O

- O'Brien P., Zotoy N., Law R., Kahn A.M. and Jan M.Q., 2001, Coesite in Himalayan eclogite and implication for models of India-Asia collision, *Geology*, **29**, 435-438.
- Och D.J., Leitch E.C., Caprarelli G. and Watanabe T., 2003, Blueschist and eclogite in tectonic melange, Port Macquarie, New South Wales, Australia, *Mineralogical Magazine*, **67**, 609-624.
- O'Hanley D.S., 1996, Serpentinities, Records of tectonic and petrological history, Oxford Monographs on Geology and Geophysics, **34**, pp. 277.
- O'Hanley D.S. and Wicks F.J., 1995, Conditions of formation of lizardite, chrysotile and antigorite, Cassiar, British Columbia, *The Canadian Mineralogist*, **33**, 753-773.
- O'Hanley D.S., 1992, Solution to the volume problem in serpentinization, *Geology*, **20**, 705-708.
- O'Hanley D.S., 1991, Fault-related phenomena associated with hydration and serpentine recrystallisation during serpentinisation, *Canadian Mineralogist*, **29**, 21-35.
- O'Hara M.J., 1965, Primary magmas and the origin of basalt, *Scottish Journal of Geology*, **1**, 19-40.
- Omori S., Kamiya S., Maruyama S. and Zhao D., 2002, Morphology of the intraslab seismic zone and devolatilization phase equilibria of the subducting slab peridotites, *Bulletin of the Earthquake Research Institute*, **76**, 455-478.
- Oufi O., Cannat M. and Horen H., 2002, Magnetic properties of variably serpentinized abyssal peridotites, *Journal of Geophysical Research*, **107**, 1-19.
- Oxburgh E.R. and Turcotte D.L., 1968, Mid-ocean ridges and geotherm distribution during mantle convection, *Journal of Geophysical Research*, **73**, 2943-2661.
- Ozawa K., 2001, Mass balance equations for open magmatic systems; Trace element behaviour and its application to open system melting in the upper mantle, *Journal of Geophysical Research*, **106**, 13,407-14,434.

## P

- Padron-Navarta J.A., Sanchez-Vizcaino V.L., Garrido C.J., Gomez-Pugnaire M.T., Jabaloy A., Capitani G.C. and Mellini M., 2008, Highly ordered antigorite from Cerro del Almirez HP-HT serpentinites, SE Spain, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **156**, 679-688.

- Page B.M., Thompson G.A. and Coleman R.G., 1998, Late Cenozoic tectonics of the central and southern Coast Ranges of California, *Geological Society of America Bulletin*, **110**, 846-876
- Pardo G., 1975, Geology of Cuba, *In*: Nairn A.E.M. and Stehli F.G. (Ed.), *The gulf of Mexico and the Caribbean*, 552-615.
- Parkinson I.J. and Arculus R.J., 1999, The redox state of subduction zone: Insights from arc peridotites, *Chemical Geology*, **160**, 409-423.
- Parkinson I.J. and Pearce J.A., 1998, Peridotites from the Izu-Bonin-Mariana forearc (ODP Leg 125): Evidence for mantle melting and melt-mantle interaction in a supra-subduction zone setting, *Journal of Petrology*, **39** (9), 1577-1618.
- Parrish R., Gough S.J., Searle M. and Dave W., 2006, Plate velocity exhumation of ultrahigh-pressure eclogites in the Pakistan Himalaya, *Geology*, **34**, 989-992.
- Patriat P. and Achache J., 1984, India Eurasia collision chronology has implications for crustal shortening and driving mechanism of plates, *Nature*, **311**, 615-621.
- Pauling, 1930, The structure of the chlorites, *Proceedings of National Academy of Sciences, USA*, **16**, 578-582.
- Pawley A. and Holloway J.R., 1993, Water sources for subduction zone volcanism - New experimental constraints, *Science*, **260**, 664-667.
- Peacock S.M., 2001, Are the lower planes of double seismic zones caused by serpentine dehydration in subducting oceanic mantle?, *Geology*, **29**, 299-302.
- Peacock S.M. and Hyndman R.D., 1999, Hydrous minerals in the mantle wedge and the maximum depth of subduction thrust earthquakes, *Geophysical Research Letters*, **26**, 2517-2520.
- Peacock S.M. and Wang K., 1999, Seismic consequences of warm versus cool subduction metamorphism: Examples from southwest and northeast Japan, *Science*, **286**, 937-939.
- Peacock S.M., 1996, Thermal and petrologic structure of subduction zones, *In*: Bebout G.E., Scholl D.W., Kirby S.H. and Platt J.P. (Eds.), *Subduction: Top to Bottom*, AGU Monograph, Washington D.C., **96**, 195-214.
- Peacock S.M., 1993, Large-scale hydration of the lithosphere above subducting slabs, *Chemical Geology*, **108**, 49-59.
- Peacock S.M., 1990, Fluid processes in subduction zones, *Science*, **258**, n° 4953, 329-337.
- Peacock S.M., 1987a, Serpentinization and infiltration metasomatism in the Trinity peridotite, Klamath province, northern California: implications for subduction zones, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **95**, 55-70.
- Peacock S.M., 1987b, Thermal effects of metamorphic fluids in subduction zones, *Geology*, **15**, 1057-1060.
- Pearce N.J.G., Perkins W.T., Westgate J.A., Gorton M.P., Jackson S.E., Neal C.R. and Chenery S.P., 1997, A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials, *Geostandards Newsletter - The journal of Geostandards and Geoanalysis*, **21** (1), 115-144.
- Pearce J.A. and Peate D.W., 1995, Tectonic implications of the composition of volcanic arc magmas, *Annual Reviews of Earth and Planetary Science*, **23**, 251-285.
- Pearce J.A., 1982, Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries, *In*: Thorpe R.S. (Ed.), *Andesites: Orogenic Andesites and related rocks*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 526-547.
- Peate D.W., Pearce J.A., Hawkesworth C.J., Colley H., Edwards C.M.H. and Hirose K., 1997, Geochemical variations in Vanuatu arc lavas: The role of subducted material and a variable mantle wedge composition, *Journal of Petrology*, **38** (10), 1331-1358.
- Pedersen R.B., Searle M.P. and Corfield R.I., 2001, U-Pb zircon ages from the Spontang Ophiolite, Ladakh Himalaya, *Journal of Geological Society of London*, **158**, 513-520.
- Penrose Conference Participants, 1972, Penrose field conference on ophiolites, *Geotimes*, **17**, 24-25.
- Perfit M.R. and Heezen B.C., 1978, The geology and evolution of the Cayman trench, *Geological Society of America Bulletin*, **89**, 1155-1174.
- Perrillat J.-P., Daniel I., Koga K.T., Reynard B., Cardon H. and Crichton W.A., 2005, Kinetics of antigorite dehydration: a real-time X-ray diffraction study, *Earth and Planetary Science Letters*, **236**, 899-913.
- Perrillat J.-P., 2005, Evolution pétrologique des lithosphères en subduction : Approche expérimentale *in situ* des transformations minéralogiques et leurs cinétiques, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle de l'Université Claude Bernard - Lyon I, 214 p.
- Pindell J.L., Kennan L., Stanek K.P., Maresch W.V. and Draper G., 2006, Foundations of Gulf of Mexico and Caribbean evolution: Eight controversies resolved, *Geologica Acta*, **4**, 303- 341.

- Pindell J.L. and Kennan L., 2001, Kinematic evolution of the Gulf of Mexico and Caribbean, *In: Fillon R., Rosen N., Weimer P., Lowrie A., Pettingill H., Phair R., Roberts H. and van Hoorn B. (Eds.), Transactions of the Gulf Coast Section Society of Economic Paleontologists and Mineralogists (GCSSEPM), 21st Annual Bob F. Perkins Research Conference, Petroleum Systems of Deep-Water Basins, Houston, Texas, USA*, 193-220.
- Pindell J.L., 1994, Evolution of the Gulf of Mexico and the Caribbean, *In: Donovan S.K. and Jackson T.A. (Eds.), Caribbean Geology: An Introduction, University of West Indies Publishers' Association, Kingston*, 13-40.
- Pindell J.L., 1993, Regional synopsis of Gulf of Mexico and Caribbean evolution, *In: Pindell J.L. and Perkins R.F. (Eds.), Mesozoic and Early Cenozoic development of the Gulf of Mexico and Caribbean region - A context for hydrocarbon exploration, Selected papers presented at the GCSSEPM Foundation thirteenth annual research conference, Gulf Coast Section SEPM*, 251-274.
- Pindell J.L. and Draper G., 1991, Stratigraphy and geological history of the Puerto Plata area, northern Dominican Republic, *Geological Society of America Special Paper*, **262**, 97-114.
- Pindell J.L. and Barrett S.F., 1990, Geological evolution of the Caribbean Region: A plate tectonic perspective, *In: Dengo G. and Case J. (Eds.), The geology of North America, vol H, The Caribbean Region, Geological Society of America*, 405-432.
- Pindell J.L., Cande S.C., Pitman W.C. III, Rowley D.B., Dewey J.F., LaBrecque J.L. and Haxby W.F., 1988, A plate-kinematic framework for models of Caribbean evolution, *Tectonophysics*, **155**, 121-138.
- Pindell J.L., 1985, Alleghenian reconstruction and the subsequent evolution of the Gulf of Mexico, Bahamas and Proto-Caribbean Sea, *Tectonics*, **4**, 1-39.
- Pindell J.L. and Dewey J.F., 1982, Permo-Triassic reconstruction of western Pangea and the evolution of the Gulf of Mexico-Caribbean region, *Tectonics*, **1**, 179-212.
- Piotrowska K., 1993, Interrelationship of the terranes in Western and Central Cuba, *Tectonophysics*, **220**, 273-282.
- Plank T., Kelley K.A., Murray R.W. and Stern L.Q., 2007, Chemical composition of sediments subducting at the Izu-Bonin trench, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **8** (4), doi: 10.1029/2006GC001444.
- Plank T., 2005, Constraints from Thorium/Lanthanum on sediment recycling at subduction zones and the evolution of the continents, *Journal of Petrology*, **46** (5), 921-944.
- Plank T. and Langmuir C.H., 1998, The chemical composition of subducting sediments and its consequences for the crust and mantle, *Chemical Geology*, **145**, 325-394.
- Plank T. and Langmuir C.H., 1993, Tracing trace elements from sediment input to volcanic output at subduction zones, *Nature*, **362**, 163-165.
- Plank T. and Ludden J.N., 1992, Geochemistry of sediments in the Argo abyssal plain at Site 765: A continental margin reference section for sediment recycling in subduction zones, *In: Gradstein F.M. et al. (Eds.), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific results, College Station, Texas*, **123**, 167-189.
- Pognante U. and Spencer D.A., 1991, First record of eclogites from the High Himalayan belt, Kaghan valley (northern Pakistan), *European Journal of Mineralogy*, **3**, 613-618.
- Pollack H.N., Hurter S.J. and Johnson J.R., 1993, Heat flow from the Earth's interior: Analysis of the global data set, *Reviews of Geophysics*, **31**, 267-280.
- Poli S. and Schmidt M.W., 1995, H<sub>2</sub>O transport and release in subduction zones: Experimental constraints on basaltic and andesitic systems, *Journal of Geophysical Research*, **100**, 22,999-22,314.
- Prichard H.M., 1979, A petrographic study of the process of serpentinisation in ophiolites and the oceanic crust, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **63**, 231-241.

## Q

- Quesnel Y., Sotin C., Langlais B., Costin S., Manda M., Gottschalk M. and Dymant J., 2009, Serpentinization of the martian crust during Noachian, *Earth and Planetary Science Letters*, **277**, 184-193.

## R

- Raleigh C.B., 1971, Earthquake control of Rangely, Colorado, *EOS (Transactions of the American Geophysical Union)*, **52**, 344.

- Ranero C., Villaseñor A., Morgan J.P. and Weinrebe W., 2005, Relationship between bend-faulting at trenches and intermediate-depth seismicity, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **6**, doi: 10.1029/2005GC000997.
- Rea D.K. and Ruff L.J., 1996, Composition and mass flux of sediment entering the world's subduction zones: Implications for global sediment budgets, great earthquakes, and volcanism, *Earth and Planetary Science Letters*, **140**, 1-12.
- Rehtijarvi P., 1984, Enrichment of bromine and chlorine in proterozoic serpentinites from the Outokumpu Cu-Co ore district, Finland, *Economic Geology*, **79**, 549-552.
- Reinecke T., 1991 Very-high pressure metamorphism and uplift of coesite-bearing metasediments from the Zermatt-Saas zone, Western Alps, *European Journal of Mineralogy*, **3**, 7-17.
- Reuber I., Colchen M. and Mevel C., 1987, The geodynamic evolution of the South-Tethyan margin in Zaskar, NW Himalaya, as revealed by the Spontang ophiolitic melange, *Geodinamica Acta*, **1**, 283-296.
- Révillon S., Hallot E., Arndt N.T., Chauvel C. and Duncan R.A., 2000, A complex history for the Caribbean Plateau: Petrology, geochemistry, and geochronology of the Beata Ridge, South Hispaniola, *The Journal of Geology*, **108**, 641-661.
- Reynard B., Hilairt N., Balan E. and Lazzeri M., 2007, Elasticity of serpentines and extensive serpentinization in subduction zones, *Geophysical Research Letters*, **34**, doi: 10.1029/2007GL030176.
- Richard G., 2003, Le cycle de l'eau dans le manteau terrestre: Apport de la modélisation numérique, Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul sabatier.
- Ringwood A.E., 1969, Composition and evolution of the upper mantle, *In: The Earth's crust and upper mantle, American Geophysical Union Geophysical Monograph*, **13**, 1-17.
- Robertson A.H.F., 2000, Formation of melanges in the Indus suture zone, Ladakh Himalaya by successive subduction-related, collisional and post-collisional processes during late Mesozoic-late Tertiary time, *In: Khan M.A., Treloar P.J., Searle M.P. and Jan M.Q. (Eds.), Tectonics of the Nanga Parbat syntaxis and the western Himalaya, Geological Society Special Publication*, **170**, 333-374.
- Rolland Y., Picard C., Pecher A., Lapiere H., Bosch D. and Keller F., 2002, The Ladakh arc of NW Himalaya - Slab melting and melt-mantle interaction during fast northward drift of Indian Plate, *Chemical Geology*, **182**, 139- 178.
- Rolland Y., Pecher A. and Picard C., 2000, Middle Cretaceous Back-arc formation and Arc evolution along the Asian margin: The Shyok Suture Zone in northern Ladakh (NW Himalaya), *Tectonophysics*, **325**, 145-173.
- Rose A.W., Hawkes H.E. and Webb J.S., 1979, Geochemistry in mineral exploration (second edition). New York, Academic Press, 657 p.
- Ross M. and Scotese C.R., 1988, A hierarchical tectonic model of the Gulf of Mexico and Caribbean region, *Tectonophysics*, **155**, 139-168.
- Rowley D.B., 1996, Age of initiation of collision between India and Asia: A review of stratigraphic data, *Earth and Planetary Science Letters*, **145**, 1-13.
- Rüpke L.H., Morgan J.P., Hort M. and Connolly J.A.D., 2002, Are the regional variations in Central American arc lavas due to differing basaltic versus peridotitic slab sources of fluids?, *Geology*, **30**, n° 11, 1035-1038.
- Russell M.J., Hall A.J., Fallick A.E. and Boyce A.J., 2005, On hydrothermal convection systems and the emergence of life, *Economic Geology*, **100**, 419-438.
- Ryan J.G., 2002, *In: Beryllium: Mineralogy, Petrology, and Geochemistry*, 121-145.
- Ryan J.G., Morris J., Tera F., Leeman W.P. and Tsvetkov A., 1995, Cross-arc geochemical variations in the Kurile arc as a function of slab depth, *Science*, **270** (5236), 625-627.

## S

- Sakai R., Kusakabe M., Noto M. and Ishii T., 1990, Origin of waters responsible for serpentinization of the Izu-Ogasawara-Mariana forearc seamounts in view of hydrogen and oxygen isotope ratios, *Earth and Planetary Science Letters*, **100**, 291-303.
- Saumur B.-M., Hattori K.H. and Guillot S., 2009, Contrasting origins of serpentinites in a subduction complex, northern Dominican Republic, *GSA Bulletin, The Geological Society of America*, **122**, 292-304.
- Savov I.P., Ryan J.G., D'Antonio M. and Fryer P., 2007, Shallow slab fluid release across and along the Mariana arc-basin system: Insights from geochemistry of serpentinized peridotites from the Mariana forearc, *Journal of Geophysical Research*, **112**, doi: 10.1029/2006JB004749.

- Savov I.P., Ryan J.G., D'Antonio M., Kelley K. and Mattie P., 2005a, Geochemistry of serpentinized peridotites from the Mariana Forearc Conical Seamount, ODP Leg 125: Implications for the elemental recycling at subduction zones, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **6** (4), doi: 10.1029/2004GC000777.
- Savov I.P., Guggino S, Ryan J.G., Fryer P. and Mottl M.J., 2005b, Geochemistry of serpentinite muds and metamorphic rocks from the Mariana forearc, ODP Sites 1200 and 778-779, South Chamorro and Conical Seamounts, *In: Shinohara M., Salisbury M.H. and Richter C. (Ed.), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **195**, 1-49.
- Sawyer D.S., Buffler R.T. and Pilger R.H., 1991, The crust under the Gulf of Mexico basin in Salvador, *In: Salvador A. (Ed.), The Gulf of Mexico basin, The Geology of North America, vol J, Geological Society of America*, 53-72.
- Scambelluri M., Müntener O., Ottolini L., Pettke T.T. and Vannucci R., 2004a, The fate of B, Cl and Li in the subducted oceanic mantle and in the antigorite breakdown fluids, *Earth and Planetary Science Letters*, **222**, 217-234.
- Scambelluri M., Fiebig J., Malaspina N., Müntener O. and Pettke T., 2004b, Serpentinite subduction: Implications for fluid processes and trace-element recycling, *International Geology Review*, **46**, n° 7, 595-613.
- Scambelluri M. and Philippot P., 2001, Deep fluids in subduction zones, *Lithos*, **55**, 213-227.
- Scambelluri M., Bottazzi P., Trommsdorff V., Vannucci R., Hermann J., Gómez-Pugnaire M.T. and López-Sánchez Vizcaino V., 2001a, Incompatible element-rich fluids released by antigorite breakdown in deeply subducted mantle, *Earth and Planetary Science Letters*, **192**, 457-470.
- Scambelluri M., Rampone E. and Piccardo G.B., 2001b, Fluid and element cycling in subducted serpentinite: A trace-element study of the Erro-Tobbio high pressure ultramafites (Western Alps, NW Italy), *Journal of Petrology*, **42** (1), 55-67.
- Scambelluri M., Müntener O., Hermann J., Piccardo G.B. and Trommsdorff V., 1995, Subduction of water into the mantle: history of an alpine peridotite, *Geology*, **23**, n° 5, 459-462.
- Scarfe CM. and Wyllie P.J., 1967, Serpentine dehydration curves and their bearing on serpentine deformation in orogenesis, *Nature*, **215**, 945-946.
- Schmidt K., Koschinsky A., Garbe-Schönberg D., Carvalho (de) L.M. and Seifert R., 2007, Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and spatial investigation, *Chemical Geology*, **242**, 1-21.
- Schmidt M.W. and Poli S., 1998, Experimentally based water budget for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation, *Earth and Planetary Sciences Letters*, **163**, 361-379.
- Schwartz S., Reynard B., Guillot S., Lemaire C., Guyot F. and Tricart P., in prep., Raman spectroscopic identification of serpentine varieties and petrological applications to high pressure serpentinites.
- Schwartz S., Allemand P. and Guillot S., 2001, Numerical model of the effect of serpentinites on the exhumation of eclogitic rocks: Insights from the Monviso ophiolitic massif (Western Alps), *Tectonophysics*, **42**, 193-206.
- Schwartz S., Lardeaux J.M., Guillot S. and Tricart P., 2000, Diversité du métamorphisme écolitique dans le massif ophiolitique du Monviso (Alpes Occidentales, Italie), *Geodinamica Acta*, **13**, 169-188.
- Schwartz S., 2000, La zone piémontaise des Alpes occidentales : Un paléo-complexe de subduction. Arguments métamorphiques, géochronologiques et structuraux. Unpublished Ph-D Thesis, Université Lyon1, 288 p.
- Searle M., Corfield R.I., Stephenson B. and McCarron J., 1997, Structure of the North Indian continental margin in the Ladakh-Zaskar Himalayas: Implications for the timing of obduction of the Spontang ophiolite, India-Asia collision and deformation events in the Himalaya, *Geological Magazine*, **134**, 297-316.
- Seitz H.M. and Woodland A.B., 2000, The distribution of lithium in peridotitic and pyroxenitic mantle lithologies - An indicator of magmatic and metasomatic processes, *Chemical Geology*, **166**, 47-64.
- Seno T. and Yamasaki T., 2003, Low frequency tremors, intraslab and interplate earthquakes in southwest Japan, from a viewpoint of slab dehydration, *Geophysical Research Letters*, **30**, 22 2171- doi: 10.1029/2003GLO18349.
- Seno T., Zhao D., Kobayashi Y. and Nakamura, M., 2001, Dehydration of serpentinized slab mantle: Seismic evidence from southwest Japan, *Earth, Planets, and Space*, **53**, 861-871.

- Seyfried W.E., Janecky D.R. and Mottl M.J., 1984, Alteration of the oceanic crust: Implications for geochemical cycles of lithium and boron, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 557-569.
- Seyfried Jr. W.E. and Dibble Jr. W.E., 1980, Seawater-peridotite interaction at 300°C and 500 bars: Implications of the origin of oceanic serpentinites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**, 309-321.
- Sheppard S.M.F., 1980, Isotopic evidence for the origins of water during metamorphic processes in oceanic crust and ophiolite complexes, *In: Associations mafiques-ultramafiques dans les orogènes, Colloques internationaux du CNRS, Paris*, **272**, 135-147.
- Shimoda G., Tatsumi Y., Nohda S., Ishizaka K. and Jahn B.M., 1998, Setouchi high-Mg andesites revisited: Geochemical evidence for melting of subducting sediments, *Earth and Planetary Science Letters*, **160**, 479-492.
- Shrestha B.R., Whitney J.W. and Shrestha K.B., 2003, The state of arsenic in Nepal, *NASC/ENPHO*, p. 122.
- Sigmarsson O., Condomines O., Morris J.D. and Harmon R.S., 1990, Uranium and <sup>10</sup>Be enrichments by fluids in Andean magmas, *Nature*, **346**, 163-165.
- Sims K.W.W., Newsom H.E. and Gladney E.S., 1990, *In: Newsom H.E. and Jones J.H. (Eds), Origin of the Earth, Oxford University Press*, 291-317.
- Singh S.K. and France-Lanord C., 2002, Tracing the distribution of erosion in the Bramaputra watershed from isotopic compositions of stream sediments, *Earth and Planetary Science Letter*, **202**, 645-662.
- Sinton C.W., Duncan R.A., Storey M., Lewis J. and Estrada J.J., 1998, An oceanic flood basalt province within the Caribbean plate, *Earth and Planetary Science Letters*, **155**, 221-235.
- Sinton J.M. and Detrick R.S., 1992, Mid-ocean Ridge magma chambers, *Journal of Geophysical Research*, **97**, 197-216.
- Skinner H.C.W., 2007, The Earth, source of health and hazards: an introduction to medical geology, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **35**, 177-213.
- Smedley P.L. and Kinniburgh D.G., 2002, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry*, **17**, 517-568.
- Smith D., Riter J.C.A. and Merzman S.A., 1999, *Erratum to "Water-rock interactions, orthopyroxene growth, and Si-enrichment in the mantle: Evidence in xenoliths from the Colorado Plateau, southwestern United States"*, *Earth and Planetary Science Letters*, **167**, 347-356.
- Smith D., 1979, Hydrous minerals and carbonates in peridotite inclusions from the Green Knobs and Buell Park kimberlitic diatremes on the Colorado Plateau, *In: Boyd F.R. and Meyer H.O.A. (Eds), The mantle sample: Inclusions in kimberlites and other volcanics, Geophysical Monograph, American Geophysical Union*, 345-356.
- Snow J.E. and Dick H.J.B., 1995, Pervasive magnesium loss by marine weathering of peridotites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 4219-4235
- Sobolev S.V. and Chaussidon M., 1996, H<sub>2</sub>O concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-ocean ridges: Implications for H<sub>2</sub>O storage and recycling in the mantle, *Earth and Planetary Science Letters*, **137**, 45-55.
- Sorensen S.S., 1986, Petrologic and geochemical comparison of the blueschist and greenschist units of the Catalina Schist terrane, southern California, *In: Evans B.W. and Brown E.H. (Eds.), Blueschists and eclogites, Geological Society of America Memoir*, **164**, 59-75.
- Soyer W. and Unworth M., 2006, Deep electrical structure of the northern Cascadia (British Columbia, Canada), subduction zone: Implications for the distribution of fluids, *Geology*, **34**, 53-56.
- Spear F.S., 1993, *Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths*, Mineralogical Society of America, Washington DC, pp. 799.
- Spinnler G.E., 1985, HRTEM study of antigorite, pyroxene-serpentine reactions and chlorite, *Unpublished PhD thesis, Arizona State University, USA*.
- Stamoudi C., 2002, Processus de serpentinitisation des péridotites de Hess Deep et de la zone MARK, *Unpublished PhD, Université Pierre et Marie Curie, Paris*, 372 p.
- Stanger G., 2005, A palaeo-hydrogeological model for arsenic contamination in southern and south-east Asia, *Environmental Geochemistry and Health*, **27**, 359-367.
- Stein S. and Stein C.A., 1996, Thermo-mechanical evolution of oceanic lithosphere: Implications for the subduction process and deep earthquakes, *In: Bebout G.E., Scholl D.W., Kirby S.H. and Platt J.P. (Eds.), Subduction: Top to Bottom, AGU Monograph, Washington D.C.*, **96**, 1-17.
- Stern R., 2002, Subduction zones, *Reviews of Geophysics*, 40(4), 3-1, doi:10.1029/2001RG000108.
- Stöckert B. and Renner J., 1998, Rheology of crustal rocks at ultrahigh pressure, *In: Hacker B.R. and Liou J.G. (Eds.), When continent collide: Geodynamics and geochemistry of ultrahigh-pressure rocks, Kuwer Academic Publishers, Dordrecht*, 57-95.



- Stolper E. and Newman S., 1992, The role of water in the petrogenesis of Mariana Trough magmas, *Earth and Planetary Science Letters*, **121**, 293-325.
- Stüben D., Berner Z., Chandrasekharam D. and Karamakar J., 2003, Arsenic enrichment in groundwater of west Bengal, India: Geochemical evidence for mobilization of As under reducing conditions, *Applied Geochemistry*, **18**, 1417-1434.
- Stueber A.M., Huang W.H. and Johns W.D., 1968, Chlorine and fluorine abundances in ultramafic rocks, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **32**, 353-358.

## T

- Tatsumi Y., 2005, The subduction factory: how it operates in the evolving Earth, *GSA Today*, **15**, n° 7, 4-10.
- Tatsumi Y., 1989, Migration of fluid phases and genesis of basalt magmas in subduction zones, *Journal of Geophysical Research*, **94** (B4), 4697-4707.
- Tatsumi Y., Hamilton D.L. and Nesbitt R.W., 1986, Chemical characteristics of fluid phase released from a subducted lithosphere and origin of arc magmas: Evidence from high-pressure experiments and natural rocks, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **29**, 293-309.
- Tatsumi Y., 1986, Formation of the volcanic front in subduction zones, *Geophysical Research Letters*, **17**, 717-720.
- Tatsumi Y., Sakuyama M., Fukuyama H. and Kushiri I., 1983, Generation of arc basalt magmas and thermal structure of the mantle wedge in subduction zones, *Journal of Geophysical Research*, **88**, 5815-5825.
- Taylor S.R. and McLennan S.M., 1995, The geochemical evolution of the continental crust, *Reviews of Geophysics*, **33**, 241-265.
- Tenthorey E. and Hermann J., 2004, Composition of fluids during serpentinite breakdown in subduction zones: Evidence for limited boron mobility, *Geology*, **32** (10), 865-868.
- Tera F., Brown L., Morris J. and Sacks I.S., 1986, Sediment incorporation in island-arc magmas: Inferences from <sup>10</sup>Be, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50** (4), 535-550.
- Thayer T.P., 1966, Serpentinization considered as a constant-volume metasomatic process, *American Mineralogist*, **51**, 687-710.
- Todd T. and Simmons G., 1972, Effect of pore pressure on the velocity of compressional waves in low-porosity rocks, *Journal of Geophysical Research*, **77**, 3731-3743.
- Tonarini S., Villa I., Oberli M., Meier F., Spencer D.A., Pognante U. and Ramsay J.G., 1993, Eocene age of eclogite metamorphism in Pakistan Himalaya: Implications for India-Eurasia collision, *Terra Nova*, **5**, 13-20.
- Trommsdorff V., Lopez Sanchez-Vizcaino V., Gomez-Pugnaire M.T. and Muntener O., 1998, High pressure breakdown of antigorite to spinifex-textured olivine and orthopyroxene, SE Spain, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **132**, 139-148.
- Trommsdorff V. and Evans B.W., 1972, Alpine metamorphism of peridotitic rocks, *Scheizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **54**, 333-352.
- Turcotte D.L. and Schubert G., 1982, *Geodynamics: Applications of continuum physics to geological problems*, Wiley, New York, pp. 526.
- Turner S., Bourdon B., and Gill J., 2003, Insights into magma genesis at convergent margins from U-series isotopes, Chapter 7, In: Turner S. (Ed.), *Uranium Series Geochemistry, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America and Geochemical Society*, **52**, 255-312.
- Turner S., Hawkesworth C., vanCalsteren P., Heath E., Macdonald R. and Black S., 1996, U-series isotopes and destructive plate margin magma genesis in the Lesser Antilles, *Earth and Planetary Science Letters*, **142** (1-2), 191-207.

## U

- Ueda H., Usuki T. and Kuramoto Y., 2004, Intraoceanic unroofing of eclogite facies rocks in the Omachi Seamount, Izu-Bonin frontal arc, *Geology*, **32**, 849-852.
- Uehara S. and Shirozu H., 1985, Variations in chemical composition and structural properties of antigorites, *Mineralogical Journal*, **12**, 299-318.
- Ulmer P. and Trommsdorff V., 1995, Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism, *Science*, **268** (5212), 858-861.

## V

- van Achterberg E., Ryan C.G., Jackson S.E. and Griffin W., 2001, Data reduction software for LA-ICP-MS, *In: Sylvester P. (Ed.), Laser ablation ICP-MS in the Earth Science, Mineralogical Association of Canada*, 239-243.
- van Keken P.E., Kiefer B. and Peacock S.M., 2002, High-resolution models of subduction zones: Implications for mineral dehydration reactions and the transport of water into the deep mantle, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **3**(10), 1056. doi: 10.1029/2001GC000256.
- Vils F., Kalt A., Müntener O. and Ludwig T., 2009, Light elements in oceanic and ophiolitic serpentinites and implications for element recycling in subduction zones, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Suppl 73, A1386.
- Viti C. and Mellini M., 1998, Mesh textures and bastites in the Elba retrograde serpentinites, *European Journal of Mineralogy*, **10**, 1341-1359.
- von Huene R. and Scholl D.W., 1993, The return of sialic material to the mantle indicated by terrigenous material subducted at convergent margins, *Tectonophysics*, **219**, 163-175.
- von Huene R. and Scholl D.W., 1991, Observations at convergent margins concerning sediment subduction, subduction erosion and the growth of continental crust, *Reviews of Geophysics*, **29**, 279-316.

## W

- Walther J.V. and Helgeson H.C., 1977, Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorph at high pressures and temperatures, *American Journal of Science*, **277**, 1315-1351.
- Wenner D.B. and Taylor H.P., 1973, Oxygen and hydrogen isotope studies of serpentinization of ultramafic rocks in oceanic environments and continental ophiolite complexes, *American Journal of Sciences*, **273**, 207-239.
- White W.M. and Dupré B., 1986, Sediment subduction and magma genesis in the Lesser Antilles: Isotopic and trace element constraints, *Journal of Geophysical Research*, **91** (B6), 5927-5941.
- Whittaker E.J.W. and Zussmann J., 1956, The characterization of serpentine minerals by X-ray diffraction, *Mineralogical Magazine*, **31**, 107-126.
- Whittaker E.J.W., 1953, The structure of chrysotile, *Acta Crystallographica*, **6**, 726-748.
- Wicks F.J. and O'Hanley D.S., 1988, Serpentine minerals: structures and petrology. *In: Hydrous phyllosilicates* (edited by Bailey S.), *Reviews in Mineralogy*, Mineralogical Society of America, **19**, 91-167.
- Wicks F.J. and Plant A.G., 1979, Electron-microprobe and X-ray-microbeam studies of serpentine textures, *The Canadian Mineralogist*, **17**, 785-830.
- Wicks F.J. and Whittaker E.J.W., 1977, Serpentine texture and serpentinization, *Canadian Mineralogist*, **15**, 459-488.
- Wicks F.J. and Whittaker E.J.W., 1975, A reappraisal of the structures of the serpentine mineral, *Canadian Mineralogist*, **13**, 227-243.
- Williams H.A., Cassidy J., Locke C.A. and Spörli K.B., 2006, Delineation of a large ultramafic massif embedded within a major SW Pacific suture using gravity methods, *Tectonophysics*, **424**, 119-133.
- Wilson M., 1989, *Igneous petrology: A global tectonic approach*, Chapman & Hall, London, pp 466.
- Wilson J.T., 1966, Are the structures of the Caribbean and Scotia arcs analogous to ice rafting?, *Earth and Planetary Science Letters*, **1**, 335-338.
- Wilson J.T., 1954, The development and structure of the crust, *In: Kuiper G.P. (Ed.), The Earth as a planet*, Chicago, IL, University of Chicago Press, 138-214.
- Wood D.A., 1979, Variably veined sub-oceanic upper mantle - Genetic significance for Mid-Ocean Ridge Basalts from geochemical evidence, *Geology*, **7**, 499-503.
- Wunder B., Deschamps F., Watenphul A., Guillot S., Meixner A., Romer R.L. and Wirth R., in press, The effect of chrysotile-nanotubes on the serpentine-fluid Li-isotopic fractionation, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, doi: 10.1007/s00410-009-0454-x.
- Wunder B., Meixner A., Romer R.L., Feenstra A., Schettler G. and Heinrich W., 2007, Lithium isotope fractionation between Li-stauroilite, Li-mica and aqueous fluids: An experimental study, *Chemical Geology*, **238**, 277-290.
- Wunder B., Meixner A., Romer R.L. and Heinrich W., 2006, Temperature-dependent isotopic fractionation of lithium between clinopyroxene and high-pressure hydrous fluids, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **151**, 112-120.

- Wunder B., Meixner A., Romer R.L., Wirth R. and Heinrich W., 2005, The geochemical cycle of boron: Constraints from boron isotope partitioning experiments between mica and fluid, *Lithos*, **84**, 206-216.
- Wunder B., Wirth R. and Gottschalk M., 2001, Antigorite: Pressure and temperature dependence of polysomatism and water content, *European Journal of Mineralogy*, **13**, 485-495.
- Wunder B. and Schreyer W., 1997, Antigorite: High-pressure stability in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (MSH), *Lithos*, **41**, 213-227.
- Wunder B., Baronnet A. and Schreyer W., 1997, Ab-initio synthesis and TEM confirmation of antigorite in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, *American Mineralogist*, **82**, 760-764.
- Wyllie P.J., 1971, Role of water in magma generation and initiation of diapiric uprise in the mantle, *Journal of Geophysical Research*, **76**, 1328-1338.

## X

## Y

- Yada K. and Liu W., 1987, Polygonal microstructures of polven chrysotile observed by high resolution electron microscopy. *Sixth Meeting of European Clay Group, Seville, Spain*, 596-597.
- Yada K. & Iishi K., 1974, Serpentine minerals hydrothermally synthesized and their microstructures, *Journal of Crystal Growth*, **24/25**, 627-630.
- Yada K., 1971, Study of microstructure of chrysotile asbestos by high-resolution electron microscopy, *Acta Crystallographica*, **A27**, 659-664.
- Yada K., 1967, Study of chrysotile asbestos by high-resolution electron microscopy, *Acta Crystallographica*, **A23**, 704-707.
- Yamamoto K. and Akimoto S., 1977, The system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at high pressures and temperatures: Stability field of hydroxyl-chondrodite, hydroxyl-clinohumite and 10 Å -phase, *American Journal of Science*, **277**, 288-312.
- Yin A., 2006, Cenozoic tectonic evolution of the Himalayan orogen as constrained by along-strike variation of structural geometry, exhumation history, and foreland sedimentation, *Earth-Science Reviews*, **76** (1-2), 1-131.
- Yiu T.-F., Yeh H.-W. and Lee C.W., 1990, A stable isotope study of serpentinization in the Fengtion ophiolite, Taiwan, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 1417-1426.
- Yoder H.S., 1966, Spilites and serpentinites, *Carnegie Institution Washington Yearbook*, **65**, 269-283.
- Yogodzinski G.M. and Kelemen P.B., 1998, Slab melting in the Aleutians: Implications of an ion probe study of clinopyroxene in primitive adakite and basalt, *Earth and Planetary Science Letters*, **158** (1-2), 53-65.
- Yogodzinski G.M., Kay R.W., Volynets O.N., Koloskov A.V. and Kay S.M., 1995, Magnesian andesite in the western Aleutian Komandorsky region: Implications for slab melting and processes in the mantle wedge, *Geological Society of America Bulletin*, **107** (5), 505-519.

## Z

- Zack T., Rivers T., Brumm R. and Kronz A., 2004, Cold subduction of oceanic crust: Implications from a lawsonite eclogite from the Dominican Republic, *European Journal of Mineralogy*, **16**, 909-916.
- Zussman J., Brindley G.W. and Comer J.J., 1957, Electron diffraction studies of serpentine minerals, *American Mineralogist*, **42**, 666-670.

- 
- GEOREM <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>
  - GOOGLE EARTH <http://google-earth.com>
  - PetDB <http://www.petdb.org/science.jsp>  
(Petrological database of the ocean floor)

# ANNEXES



*“À choisir, laissez moi avoir des remords plutôt que des regrets,  
La vie serait bien fade si elle n’était faite que de rêves irréalisés”*

Suite à une discussion avec...



# ANNEXE I

## Protocoles Analytiques



## ANNEXE I : Protocoles analytiques

<b>1. Broyage des échantillons .....</b>	<b>p. v</b>
<b>2. Procédure d'attaque et d'analyse des échantillons pour les mesures d'éléments traces par ICP-MS .....</b>	<b>p. v</b>
<b>2.1 LGCA Grenoble .....</b>	<b>p. v</b>
2.1.1. Principe de l'analyse par ICP-MS .....	p. v
2.1.2. Attaque des échantillons .....	p. vi
2.1.3. Préparation des solutions mères .....	p. vii
2.1.4. Préparation des solutions filles .....	p. vii
2.1.5. Valeurs des standards internationaux et validité des mesures par ICP-MS .....	p. vii
<b>2.2 Géosciences Montpellier .....</b>	<b>p. xiv</b>
<b>3. Procédure d'attaque et d'analyse des échantillons pour les mesures isotopiques du Plomb .....</b>	<b>p. xiv</b>
3.1. Attaque des échantillons .....	p. xiv
3.2. Séparation du Plomb .....	p. xv
3.3. Passage sur colonne .....	p. xv
3.4. Mesure des teneurs en Plomb et calcul des rendements .....	p. xvi
3.5. Mesures isotopiques sur MC-ICP-MS .....	p. xvi
3.6. Préparation des solutions pour les mesures isotopiques .....	p. xvii
3.7. Dérive du standard .....	p. xvii
3.8. Vérification des données et calcul des incertitudes .....	p. xix
<b>4. Analyses minéralogiques à la microsonde électronique .....</b>	<b>p. xix</b>
<b>5. Procédure pour l'analyse <i>in situ</i> des échantillons par HR-ICP-MS couplé à l'ablation laser .....</b>	<b>p. xx</b>
5.1. Moyens analytiques .....	p. xx
5.2. Principe de l'analyse par LA-HR-ICP-MS .....	p. xxi
5.3. Quantification et standardisation .....	p. xxii
5.4. Limites de la méthode dans le cas de notre étude .....	p. xxiii

**N.B. 1 :** Dans cette partie, il a été reporté uniquement les protocoles analytiques suivis lors des différentes analyses géochimiques effectuées au cours de ce travail de thèse. Les résultats obtenus ainsi que les valeurs des standards, erreurs analytiques et limites de détection ont été reportés dans les différentes publications présentées au sein de ce mémoire.

**N.B. 2 :** Les compositions en éléments majeurs obtenues sur roche totale et présentées dans ce mémoire ont été acquises et publiées au cours d'autres travaux (Guillot et al., 2001 ; Hattori & Guillot, 2007 ; Saumur et al., 2010). Les protocoles analytiques associés à ces mesures ne seront donc pas présentés dans cette partie ; toutefois ils sont détaillés dans les articles publiés associés.

## **1. Broyage des échantillons**

Les serpentinites étant connues pour être des roches pauvres à très pauvres en éléments traces, l'auteur a réalisé lui-même ces broyages, tout en multipliant les précautions afin de s'affranchir au possible d'une quelconque contamination. L'utilisation d'un broyeur à mâchoires a été évitée car ce dernier peut être une source de pollution de par son métal constitutif et de la difficulté à le nettoyer. Les échantillons ont, dans un premier temps, été réduits en granulats à l'aide d'un marteau après avoir été enfermés dans des sacs plastiques, puis broyés dans un mortier en agate (la contamination en SiO<sub>2</sub> étant négligeable au vu des teneurs en SiO<sub>2</sub> des échantillons) afin d'obtenir une poudre fine ( $\varnothing \leq 80 \mu\text{m}$ ) et homogène.

## **2. Procédure d'attaque et d'analyse des échantillons pour les mesures d'éléments traces par ICP-MS**

### **2.1. LGCA Grenoble**

Une partie des mesures d'éléments traces sur nos échantillons (CU 12, CU 24, CU 51, CU 54, CU 55, CU 56, CU 62, CU 63, CU 65, CU 69, CH 430 et CH 432) a été réalisée au Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines (LGCA) à Grenoble par ICP-MS VG Plasma Quad 2+ (PQ2) (Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif). Les éléments dosés sont Co, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Hf, Ta, Pb, Th, U.

#### **2.1.1. Principe de l'analyse par ICP-MS**

Un ICP-MS est constitué de deux pièces maîtresses couplées, à savoir une source d'ionisation par plasma à couplage inductif et un spectromètre de masse. L'échantillon à analyser est introduit sous forme liquide (cf protocole d'attaque ci-dessous) à l'aide d'un nébuliseur à travers une pompe péristaltique. Le liquide est alors pulvérisé sous forme d'un aérosol, puis véhiculé par un courant d'argon en direction d'une torche placée dans une bobine d'induction parcourue par un courant haute fréquence. Le plasma formé de par la collision des atomes d'argon atteint une température de l'ordre de 8000°K. Cette température est suffisante pour décomposer et ioniser les molécules de l'échantillon analysé. Ces ions sont ensuite envoyés vers la région du spectromètre de masse maintenu sous vide ( $10^{-4}$  Pa) par l'intermédiaire de deux cônes. Le faisceau d'ions est focalisé vers le spectromètre quadripolaire par un système de lentilles à différents potentiels. En fonction

des tensions appliquées sur les barreaux du quadripôle, un seul rapport masse sur charge de l'ion ( $m/z$ ) présentera une trajectoire stable et pourra sortir du quadripôle. La famille d'ion qui en ressort va percuter le détecteur qui comptabilise le nombre d'impulsions ou coups par seconde (cps). C'est ce nombre de coups par seconde qui, après traitement, sera converti en une concentration pour un élément chimique donné.

Lors de l'ionisation dans le plasma, un certain nombre d'éléments peuvent se combiner avec des atomes d'oxygène ou d'hydrogène, et ainsi former des molécules ayant la même masse que certains éléments sous forme atomique (Table A.1). Ces interférences dites isobariques peuvent être quantifiées afin de s'en affranchir lors du traitement des données. Pour ce faire, il faut passer avant chaque session d'analyse des solutions d'interférences (1 solution de Ba pur, 1 de Ce pur, 1 de Pr et Nd pur et 1 de Sm, Eu, Gd et Tb). La mesure de ces solutions d'interférences permet de calculer le rapport atome sur oxyde ou hydroxyde. Ce rapport est considéré comme constant pour un couple d'interférence lors de la session d'analyse. Une correction est donc ensuite réalisée sur le nombre de coups mesurés pour chaque élément interféré.

Oxydes et hydroxydes	Isotopes interférés	Oxydes et hydroxydes	Isotopes interférés
$^{135}\text{BaO}$	$^{151}\text{Eu}$	$^{149}\text{SmO}$	$^{165}\text{Ho}$
$^{140}\text{CeOH}$	$^{157}\text{Gd}$	$^{151}\text{EuO}$	$^{167}\text{Er}$
$^{141}\text{PrO}$	$^{157}\text{Gd}$	$^{153}\text{EuO}$	$^{169}\text{Tm}$
$^{143}\text{NdO}$	$^{159}\text{Tb}$	$^{157}\text{GdO}$	$^{173}\text{Yb}$
$^{146}\text{NdOH}$	$^{163}\text{Dy}$	$^{158}\text{GdO}$	$^{174}\text{Yb}$
$^{148}\text{NdOH}$	$^{165}\text{Ho}$	$^{159}\text{TbO}$	$^{175}\text{Yb}$
$^{147}\text{SmO}$	$^{163}\text{Dy}$		

**Table A.1:** Interférences entre oxydes et hydroxydes pouvant biaiser la mesure d'isotopes.

### 2.1.2. Attaque des échantillons

Une quantité de poudre bien connue (100 mg) est attaquée dans une solution contenant 5 ml d'acide fluorhydrique (HF) et 20 gouttes d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ , 14M). Cette attaque est réalisée dans des béchers en téflon appelés savillex. Ces derniers sont mis à reposer pendant 3 à 5 jours sur des plaques chauffantes ( $130^\circ\text{C}$ ), et ce afin que l'acide fluorhydrique entraîne la rupture des liaisons silice-oxygène à l'origine des tétraèdres, libérant ainsi les éléments en position interstitielle.

Une fois la dissolution complète, les échantillons sont mis en évaporation sur plaque chauffante pour dissiper la solution d'attaque  $\text{HF} + \text{HNO}_3$  afin d'obtenir un résidu sec. La température ne doit pas être trop élevée ( $80^\circ\text{C}$ ) afin de s'affranchir de la précipitation de fluorure difficile à remettre en solution. Les résidus secs sont ensuite repris avec environ 5

ml d' $\text{HNO}_3$  (7M) puis reconditionnés pendant environ 24 h sur plaque chauffante avant une nouvelle évaporation. Cette étape permettant de dissoudre les fluorures (dépôts blancs dus à l'acide fluorhydrique).

① A noter que cette attaque, en plus d'être réalisée sur nos échantillons, est aussi faite sur 4 échantillons standards reconnus par la communauté scientifique afin de valider les mesures (BR, BHVO, AGV-1 et BR-24). De plus un duplicata d'un échantillon est aussi réalisé (deux attaques sur un même échantillon), ainsi qu'un blanc afin de vérifier la pureté des acides.

### 2.1.3. Préparation des solutions mères

Les résidus secs sont repris à nouveau dans 5 ml d' $\text{HNO}_3$  (7M), et ce pendant une heure sur plaque chauffante. Ensuite cette solution d' $\text{HNO}_3$  + résidus est versée dans des piluliers de 60 ml, ces derniers étant ensuite remplis jusqu'à 40 ml avec de l' $\text{HNO}_3$  (7M). Cette solution constitue la solution mère dont le poids doit être parfaitement connu afin de connaître les facteurs de dilution des échantillons.

### 2.1.4. Préparation des solutions filles

① Cette étape est réalisée juste avant le passage à l'ICP-MS car la solution fille n'est stable qu'une journée.

Un aliquote de solution mère est prélevé en transvasant de la solution mère directement depuis le pilulier dans un bécher en téflon. La quantité prélevée est déterminée de telle sorte qu'il y ait une masse d'échantillon égale à 20 mg. A ce prélèvement on ajoute 0.3 ml de spike (sauf dans le blanc) qui servira de traceur et permettra de corriger les dérives instrumentales dues à la perte de sensibilité de l'ICP-MS au long de la session d'analyse (standard interne constitué de  $^9\text{Be}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{169}\text{Tm}$  et  $^{209}\text{Bi}$ ). Il est assumé que (1) la teneur en éléments du spike est négligeable comparée à celle de la roche analysée, et que (2) la dérive instrumentale est fonction de la masse. En calculant le facteur de dérive instrumentale (rapport entre le nombre de coups mesurés pour un échantillon et le nombre de coups moyens sur toutes les mesures de l'étalon externe BR) pour chaque élément du spike, il est possible ensuite d'effectuer les corrections nécessaires. La solution + spike est mise à évaporer sur plaque chauffante, puis le résidu sec est repris avec environ 40 ml de solution de reprise 2% d' $\text{HNO}_3$  (32 ml d' $\text{HNO}_3$  (14M) + 40 gouttes d'HF pour 1 litre d'eau distillée). C'est cette solution qui sera passée à l'ICP-MS.

### 2.1.5. Valeurs des standards internationaux et validité des mesures par ICP-MS

Afin de vérifier la précision des mesures effectuées sur ICP-MS et de corriger une éventuelle dérive, un certain nombre d'échantillons standards internationaux de

concentrations connues est mesuré (Eggins *et al.*, 1997). Les standards utilisés lors de nos mesures sont BIR1, BHVO-2 (basalte Hawaïen), UBN1 (serpentine) et BR24 (basalte ; standard interne au LGCA). Les standards sont passés en début et fin d'analyse ; le standard principal BHVO-2 est, quant à lui, passé tous les quatre échantillons. C'est l'étalon externe principal BHVO-2 qui permet de convertir le nombre de coups par seconde en une concentration élémentaire. Les trois autres standards (BIR1, BH24, et UBN1) sont passés en tant qu'inconnu et permettent d'évaluer la qualité des données par comparaison des valeurs obtenues avec celles publiées. De plus un contrôle est effectué sur la préparation des solutions grâce aux duplicatas (deux solutions mères préparées à partir d'un même échantillon) et repeat (deux solutions filles préparées à partir d'une même solution mère).

Les résultats des mesures (standards, duplicata et repeat) ainsi que les différences avec les valeurs de référence sont reportés dans les tableaux suivants (A.2 à A.5 ; une mesure est considérée comme incertaine lorsque le pourcentage d'erreur est supérieur à 5% ; en rouge dans les tableaux).

Sample:	CU 12	CU 12 Repeat	% Diff	CU 69	CU 69 Repeat	% Diff
<b>ICP-MS</b>						
Co (ppm)	90.7	88.4	-2.54	55.4	55.4	0.00
Rb	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	
Sr	1.27	1.30	2.36	9.56	9.66	1.05
Y	2.02	2.00	-0.99	41.5	41.6	0.24
Zr	0.950	0.894	-5.89	38.8	38.7	-0.26
Nb	0.074	0.077	3.90	0.148	0.147	-0.68
Cs	0.004	0.002	-44.85	0.046	0.044	-4.18
Ba	3.71	3.92	5.66	0.719	0.751	4.45
La	1.23	1.23	0.00	2.60	2.62	0.77
Ce	2.63	2.65	0.76	5.62	5.63	0.18
Pr	0.324	0.327	0.93	1.14	1.14	0.00
Nd	1.21	1.26	4.13	6.49	6.59	1.54
Sm	0.256	0.25	-2.34	2.94	2.96	0.68
Eu	0.128	0.133	3.91	2.71	2.72	0.37
Gd	0.272	0.275	1.10	4.63	4.60	-0.65
Tb	0.046	0.049	6.59	0.904	0.912	0.88
Dy	0.303	0.308	1.65	6.05	6.10	0.83
Ho	0.068	0.068	0.89	1.35	1.36	0.74
Er	0.203	0.204	0.49	3.91	3.97	1.53
Yb	0.186	0.182	-2.15	3.47	3.59	3.46
Lu	0.028	0.030	7.07	0.505	0.512	1.39
Hf	0.033	0.030	-8.71	1.30	1.31	0.77
Ta	0.003	0.003	13.43	0.017	0.016	-6.98
Pb	0.228	0.244	7.02	0.358	0.324	-9.50
Th	0.051	0.049	-4.34	0.008	0.006	-18.25
U	0.210	0.208	-0.95	0.008	0.007	-9.35

**Table A.2:** Concentrations (ppm) des duplicatas et repeats de chimie et comparaison entre les deux mesures effectuées sur le même échantillon ; n.d. = non déterminé.

Sample:	CU 55	CU 55 Duplicata	% Diff	CH 432	CH 432 Duplicata	% Diff	CU 65	CU 65 Duplicata	% Diff
<b>ICP-MS</b>									
Co (ppm)	106	106	0.00	46.4	46.4	0.00	102	98.5	-3.43
Rb	0.840	0.846	0.71	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	
Sr	1.13	1.28	13.27	10.8	10.6	-1.85	0.715	0.776	8.53
Y	2.21	2.18	-1.36	0.246	0.239	-2.85	1.34	1.37	2.24
Zr	0.531	0.530	-0.19	0.003	0.002	-39.30	0.334	0.327	-2.10
Nb	0.005	0.004	-4.26	0.032	0.034	7.23	0.085	0.084	-0.71
Cs	0.069	0.068	-2.45	0.013	0.015	19.69	0.012	0.010	-12.61
Ba	3.96	3.99	0.76	0.447	0.502	12.30	0.378	0.380	0.53
La	0.010	0.009	-5.50	0.049	0.052	7.63	0.032	0.034	5.94
Ce	0.035	0.033	-5.75	0.098	0.108	10.43	0.126	0.121	-3.97
Pr	0.011	0.011	-7.08	0.013	0.014	12.60	0.024	0.024	0.00
Nd	0.107	0.110	2.80	0.048	0.053	11.34	0.143	0.146	2.10
Sm	0.089	0.086	-2.93	0.017	0.017	3.64	0.071	0.070	-0.71
Eu	0.041	0.041	0.24	0.006	0.006	8.67	0.018	0.017	-6.11
Gd	0.189	0.179	-5.29	0.030	0.030	-1.00	0.114	0.115	0.88
Tb	0.039	0.037	-3.11	0.007	0.006	-8.06	0.026	0.026	-1.54
Dy	0.290	0.281	-3.10	0.050	0.052	4.02	0.187	0.185	-1.07
Ho	0.067	0.069	2.85	0.013	0.012	-3.20	0.044	0.042	-3.42
Er	0.223	0.217	-2.69	0.041	0.044	7.14	0.133	0.137	3.01
Yb	0.228	0.229	0.44	0.045	0.042	-6.21	0.171	0.185	8.19
Lu	0.039	0.038	-2.06	0.008	0.006	-20.25	0.029	0.030	3.83
Hf	0.045	0.045	-1.11	0.005	0.006	7.42	0.017	0.020	17.65
Ta	0.001	0.001	-9.84	0.000	0.001	54.56	0.007	0.008	15.89
Pb	0.897	0.880	-1.90	1.88	1.86	-1.06	0.250	0.246	-1.60
Th	0.005	0.004	-28.79	0.019	0.017	-10.31	0.028	0.026	-4.69
U	0.072	0.234	224.10	9.44	9.60	1.69	0.155	0.159	2.58

Table A.2: Suite.



Sample:	BHVO-1 Pref. val.	BHVO-1 Average	% Diff	BHVO-1 [1]	% Diff	BHVO-1 [2]	% Diff	BHVO-1 [3]	% Diff
<b>ICP-MS</b>									
Co (ppm)	45.0	45.6	1.33	44.5	-1.11	44.8	-0.44	45.3	0.67
Rb	9.20	9.65	4.89	9.66	5.00	9.46	2.83	9.62	4.57
Sr	403	413	2.48	426	5.71	410	1.74	407	0.99
Y	28.0	29.3	4.64	29.8	6.43	28.8	2.86	29.1	3.93
Zr	180	186	3.33	187	3.89	184	2.22	187	3.89
Nb	19.5	19.8	1.54	19.6	0.51	19.5	0.00	19.9	2.05
Cs	0.097	0.101	4.4	0.0951	-1.7	0.104	7.5	0.104	7.5
Ba	133	131	-1.40	128	-3.66	130	-2.15	132	-0.65
La	15.5	15.2	-1.94	15.0	-3.23	15.0	-3.23	15.3	-1.29
Ce	37.8	37.8	0.08	37.2	-1.51	37.5	-0.71	37.6	-0.45
Pr	5.40	5.32	-1.48	5.28	-2.22	5.26	-2.59	5.38	-0.37
Nd	24.7	24.4	-1.21	24.1	-2.43	24.3	-1.62	24.5	-0.81
Sm	6.10	6.07	-0.49	5.97	-2.13	5.97	-2.13	6.08	-0.33
Eu	1.98	2.01	1.52	1.98	0.00	2.02	2.02	1.99	0.51
Gd	6.03	5.98	-0.83	5.93	-1.66	6.01	-0.33	6.1	1.16
Tb	0.960	0.952	-0.83	0.953	-0.73	0.954	-0.63	0.95	-1.04
Dy	5.20	5.18	-0.38	5.19	-0.19	5.17	-0.58	5.17	-0.58
Ho	0.990	0.987	-0.30	1.01	2.02	0.978	-1.21	0.991	0.10
Er	2.56	2.55	-0.39	2.53	-1.17	2.55	-0.39	2.55	-0.39
Yb	1.98	1.99	0.51	2.00	1.01	2.00	1.01	2.01	1.52
Lu	0.284	0.284	0.00	0.283	-0.35	0.291	2.46	0.284	0.00
Hf	4.30	4.33	0.70	4.33	0.70	4.35	1.16	4.39	2.09
Ta	1.20	1.18	-1.67	1.19	-0.83	1.17	-2.50	1.19	-0.83
Pb	2.06	1.55	-24.6	1.54	-25.1	1.57	-23.6	1.57	-23.6
Th	1.26	1.25	-0.79	1.26	0.00	1.24	-1.59	1.29	2.38
U	0.408	0.408	-0.07	0.419	2.62	0.417	2.13	0.413	1.15

Pref. val.: preferred values compiled after GEOREM (<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/> - Oct. 26th, 2009)

**Table A.3:** Concentrations mesurées (ppm) du standard international BHVO-1 et comparaisons avec les valeurs de références compilées à partir de GEOREM (<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>; 26 Octobre 2009) ; n.d. = non déterminé.

Sample:	BHVO-1	% Diff	BHVO-1	% Diff	BHVO-1	% Diff	BHVO-1	% Diff
	[4]		[5]		[6]		[7]	
<b>ICP-MS</b>								
Co (ppm)	44.8	-0.44	44.7	-0.67	44.4	-1.33	50.7	12.7
Rb	9.66	5.00	9.62	4.57	9.6	4.35	9.96	8.26
Sr	409	1.49	409	1.49	410	1.74	420	4.22
Y	29.0	3.57	29.1	3.93	29.5	5.36	29.8	6.43
Zr	186	3.33	186	3.33	186	3.33	189	5.00
Nb	19.8	1.54	19.7	1.03	19.8	1.54	20.4	4.62
Cs	0.104	7.50	0.098	1.90	0.098	1.30	0.104	7.50
Ba	130	-2.15	131	-1.40	132	-0.65	135	1.61
La	15.2	-1.94	15.2	-1.94	15.3	-1.29	15.5	0.00
Ce	38.3	1.40	37.2	-1.51	38.0	0.61	39.0	3.26
Pr	5.33	-1.30	5.25	-2.78	5.36	-0.74	5.39	-0.19
Nd	24.2	-2.02	24.5	-0.81	24.6	-0.40	24.7	0.00
Sm	6.10	0.00	6.06	-0.66	6.08	-0.33	6.25	2.46
Eu	2.01	1.52	2.02	2.02	2.03	2.53	2.04	3.03
Gd	5.96	-1.16	5.94	-1.49	5.92	-1.82	6.01	-0.33
Tb	0.947	-1.35	0.94	-2.08	0.954	-0.63	0.966	0.63
Dy	5.19	-0.19	5.12	-1.54	5.19	-0.19	5.24	0.77
Ho	0.977	-1.31	0.98	-1.01	0.98	-1.01	0.989	-0.10
Er	2.53	-1.17	2.58	0.78	2.57	0.39	2.54	-0.78
Yb	1.99	0.51	1.94	-2.02	1.98	0.00	2.00	1.01
Lu	0.278	-2.11	0.284	0.00	0.286	0.70	0.281	-1.06
Hf	4.32	0.47	4.27	-0.70	4.30	0.00	4.35	1.16
Ta	1.17	-2.50	1.19	-0.83	1.17	-2.50	1.18	-1.67
Pb	1.53	-25.5	1.51	-26.5	1.58	-23.1	1.55	-24.6
Th	1.26	0.00	1.23	-2.38	1.24	-1.59	1.21	-3.97
U	0.406	-0.56	0.395	-3.26	0.40	-2.03	0.402	-1.54

Pref. val.: preferred values compiled after GEOREM (<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/> - Oct. 26th, 2009).

**Table A.3:** Suite.

Sample:	BIR-1 ref Pref. val.	BIR-1 [1]	% Diff	BIR-1 [2]	% Diff	UB-N ref Pref. val.	UB-N [1]	% Diff	UB-N [2]	% Diff
<b>ICP-MS</b>										
Co (ppm)	<b>52.0</b>	53.3	2.50	54.5	4.81	<b>100</b>	80.8	-19.2	82.2	-17.8
Rb	<b>0.230</b>	0.000	-100	0.038	-83.4	<b>4.00</b>	2.71	-32.3	2.77	-30.8
Sr	<b>110</b>	116	5.45	114	3.64	<b>9.00</b>	6.32	-29.8	6.39	-29.0
Y	<b>16.5</b>	17.8	7.88	17.7	7.27	<b>2.50</b>	2.46	-1.60	2.44	-2.40
Zr	<b>14.5</b>	16.2	11.7	15.9	9.66	<b>4.00</b>	3.25	-18.8	3.29	-17.8
Nb	<b>0.600</b>	0.578	-3.67	0.589	-1.83	<b>0.050</b>	0.044	-12.8	0.046	-7.60
Cs	<b>0.004</b>	0.002	-39.5	0.004	12.0	<b>10.0</b>	11.3	13.0	11.6	16.0
Ba	<b>6.40</b>	6.40	0.00	6.52	1.87	<b>27.0</b>	26.2	-2.96	26.5	-1.85
La	<b>0.630</b>	0.595	-5.56	0.614	-2.54	<b>0.350</b>	0.327	-6.57	0.331	-5.43
Ce	<b>1.95</b>	1.90	-2.56	1.94	-0.51	<b>0.800</b>	0.801	0.13	0.813	1.62
Pr	<b>0.370</b>	0.374	1.08	0.369	-0.27	<b>0.120</b>	0.119	-0.83	0.120	0.00
Nd	<b>2.34</b>	2.41	2.99	2.41	2.99	<b>0.600</b>	0.602	0.33	0.603	0.50
Sm	<b>1.11</b>	1.06	-4.50	1.10	-0.90	<b>0.200</b>	0.215	7.50	0.222	11.00
Eu	<b>0.520</b>	0.512	-1.54	0.515	-0.96	<b>0.080</b>	0.079	-1.75	0.080	-0.50
Gd	<b>1.80</b>	1.81	0.56	1.82	1.11	<b>0.300</b>	0.298	-0.67	0.316	5.33
Tb	<b>0.360</b>	0.373	3.61	0.370	2.78	<b>0.060</b>	0.061	2.33	0.059	-1.83
Dy	<b>2.50</b>	2.51	0.40	2.55	2.00	<b>0.380</b>	0.409	7.63	0.406	6.84
Ho	<b>0.590</b>	0.579	-1.86	0.588	-0.34	<b>0.090</b>	0.095	5.44	0.093	2.78
Er	<b>1.71</b>	1.72	0.58	1.76	2.92	<b>0.280</b>	0.283	1.07	0.288	2.86
Yb	<b>1.60</b>	1.62	1.25	1.66	3.75	<b>0.280</b>	0.292	4.29	0.288	2.86
Lu	<b>0.250</b>	0.255	2.00	0.253	1.20	<b>0.045</b>	0.047	3.33	0.045	0.22
Hf	<b>0.600</b>	0.578	-3.67	0.575	-4.17	<b>0.100</b>	0.125	25.0	0.123	23.0
Ta	<b>0.030</b>	0.041	36.7	0.041	36.7	<b>0.020</b>	0.013	-34.0	0.012	-39.5
Pb	<b>2.88</b>	2.94	2.08	2.96	2.78	<b>13.0</b>	13.8	6.15	13.8	6.15
Th	<b>0.031</b>	0.028	-10.3	0.029	-7.10	<b>0.070</b>	0.061	-13.0	0.062	-11.0
U	<b>0.010</b>	0.011	11.0	0.010	-2.60	<b>0.070</b>	0.061	-12.9	0.052	-25.4

Pref. val.: preferred values compiled after GEOREM (<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/> - Oct. 26th, 2009)

**Table A.4:** Concentrations mesurées (ppm) des standard internationaux BIR-1 et UB-N, et comparaisons avec les valeurs de références compilées à partir de GEOREM (<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>; 26 Octobre 2009) ; n.d. = non déterminé.

Sample:	BR24 Pref. val.	BR24 [1]	% Diff	BR24 [2]	% Diff
<i>ICP-MS</i>					
Co (ppm)	51.9	47.1	-9.25	49.5	-4.62
Rb	79.3	79.0	-0.38	80.6	1.64
Sr	617	576	-6.65	582	-5.67
Y	31.0	29.5	-4.84	29.4	-5.16
Zr	315	286	-9.09	289	-8.14
Nb	41.8	38.6	-7.68	39.3	-6.00
Cs	0.754	0.644	-14.6	0.660	-12.5
Ba	393	383	-2.54	390	-0.76
La	34.7	33.5	-3.46	34.2	-1.44
Ce	74.4	72.8	-2.15	73.3	-1.48
Pr	9.99	9.46	-5.31	9.51	-4.80
Nd	41.1	39.0	-5.11	39.8	-3.16
Sm	8.68	8.36	-3.69	8.21	-5.41
Eu	2.60	2.48	-4.62	2.52	-3.08
Gd	7.83	7.29	-6.90	7.38	-5.75
Tb	1.10	1.10	0.00	1.09	-0.91
Dy	5.87	5.65	-3.75	5.61	-4.43
Ho	1.09	1.05	-3.67	1.07	-1.83
Er	2.79	2.69	-3.58	2.74	-1.79
Yb	2.15	2.13	-0.93	2.12	-1.40
Lu	0.306	0.306	0.00	0.306	0.00
Hf	6.98	6.68	-4.30	6.69	-4.15
Ta	2.51	2.45	-2.39	2.40	-4.38
Pb	3.62	3.77	4.14	3.80	4.97
Th	4.81	4.93	2.49	4.83	0.42
U	1.19	1.22	2.52	1.19	0.00

Pref. val.: preferred values compiled after GEOREM  
(<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/> - October 26th, 2009);  
BR24 = in-house standard from LGCA Grenoble.

**Table A.5:** Concentrations mesurées (ppm) du standard interne au LGCA (BR24) et comparaisons avec les valeurs de références compilées à partir de GEOREM (<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>; 26 Octobre 2009) ; n.d. = non déterminé.

## 2.2. Géosciences Montpellier

Afin d'obtenir un set de données cohérent, nous avons mesuré les concentrations en éléments traces sur roche totale et de manière *in situ* pour chaque échantillon sur le même HR-ICP-MS et dans le même laboratoire. Ainsi certaines mesures d'éléments traces sur nos échantillons (CH 98A, CH 98B, CH 146, CU 54, CU 56, CU 62, CU 63, CU 65, RD 8E, RD 34C, RD 57, RD 94 et RD06 52A) ont été (re)-effectuées au Laboratoire Géosciences de Montpellier sur un HR-ICP-MS ThermoFinnigan Element 2 équipé d'un système à double focalisation Element XR (eXtended Range). Les éléments dosés sont Li, Co, Ni, Cu, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cd, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Pb, Th, U. La plupart de ces éléments ont été mesurés dans un mode basse résolution ( $m/\Delta m \sim 400$ ), excepté Co, Ni et Cu analysés dans un mode de moyenne résolution ( $m/\Delta m \sim 4000$ ) et As mesuré dans un mode à forte résolution ( $m/\Delta m \sim 10000$ ). La procédure analytique est décrite dans [Ionov et al. \(1992\)](#) et [Godard et al. \(2000\)](#).

La précision des analyses a été contrôlée par le dosage de trois standards externes analysés en tant qu'inconnu : DTS-1 (dunite), JP-1 (péridotite) et UND (serpentinite). Nos résultats acquis lors de notre session sont en accord avec les valeurs publiées pour ces standards ([Govindaraju, 1994](#); [GEOREM <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/> - 12 Mars 2009](#)). La reproductibilité des mesures fut en général meilleure que 1% pour les concentrations supérieures à 1 ppm, et entre 1 et 5% pour les concentrations inférieures à 10 ppb.

## 3. Procédure d'attaque et d'analyse des échantillons pour les mesures isotopiques du Plomb

Si la chimie du Plomb est une des plus facile à réaliser, c'est aussi celle qui demande le plus de précautions afin de s'affranchir de toutes pollutions extérieures (tous les acides utilisés sont distillés deux fois afin d'avoir les compositions les plus pures possibles).

### 3.1. Attaque des échantillons

Les poudres sont rincées à l'eau ultra-pure afin de supprimer toutes les poussières. Ensuite nous prélevons 1000 mg de poudre pour les échantillons himalayens (CH...) et 1 g pour les échantillons cubains (CU...) dans un savillex, dans lequel nous rajoutons une solution d'acide nitrique (20 gouttes d' $\text{HNO}_3$  14M\*\*) et d'acide fluorhydrique (5ml d' $\text{HF}$  24M\*\*) sur plaque chauffante à 130°C (savillex fermé), et ce pendant 3-4 jours.

① A noter que l'on réalise deux fois la même attaque sur un même échantillon (duplicata) ; afin de vérifier la pureté de nos acides et s'assurer que nous avons évité au

maximum toutes les sources de contaminations, deux blancs sont réalisés (même procédure d'attaque mais sans échantillon).

### 3.2. Séparation du Plomb

Afin d'éviter toutes contaminations par du Plomb exogène (atmosphère, autres échantillons,...), la suite des manipulations est réalisée sous une hotte à flux laminaire. La séparation du plomb a été réalisée selon la méthode décrite par [Manhès et al. \(1984\)](#).

La solution d'attaque précédente est reprise avec une dizaine de gouttes d'acide bromhydrique concentré (HBr \*\*), puis le tout est mis à évaporer à 120°C, sous une hotte aspirante car il se dégage une fumée orange toxique. L'intérêt du HBr est qu'il permet la mise en solution du Plomb de par la formation d'un complexe PbBr, facilitant ainsi sa rétention dans la résine des colonnes pendant l'élution des autres éléments.

Après évaporation de la solution d'attaque + acide bromhydrique, le résidu sec est repris avec 30 gouttes d'acide bromhydrique (HBr, 0,7M\*\*) puis mis à évaporer à 120°C. Le résidu sec est repris une seconde fois avec 40 gouttes d'HBr (0,7M\*\*), puis mis à reposer cette fois à température ambiante. Ensuite cette solution est passée à la centrifugeuse afin de séparer la phase liquide des quelques plus grosses particules susceptibles de boucher la porosité des résines.

### 3.3. Passage sur colonne

Le dispositif expérimental est constitué de colonne en téflon (environ 6 cm de hauteur pour une largeur de quelque 5-6 mm) à laquelle nous rajoutons dans le fond une légère couche de résine anionique synthétique AG1-X8 (0,1 ml). Après nettoyage de la colonne (1 ml d'HCl 6M, puis 0,2 ml d'eau pure), nous conditionnons la résine avec 0,5 ml d'HBr (0,7 M) ce qui permettra de retenir le Plomb. Ensuite la solution contenant l'échantillon est chargée sur les colonnes ; la masse chargée sur les colonnes est variable de sorte que l'on puisse obtenir près de 1000 ng de Plomb. Le résidu obtenu contient essentiellement de la silice, du magnésium et du fer, et est donc jeté.

Nous rajoutons ensuite 0,5 ml d'HBr (0,7 M), puis 0,2 ml d'HCl (2 M) ce qui va permettre de détacher tous les éléments autres que le Plomb qui se sont fixés dans la résine (le tout est récupéré dans nos savelles de départ pour un éventuel dosage du Sr et Nd). Nous rajoutons enfin 1 ml d'HCl plus concentré que précédemment (6M) afin de collecter le Plomb retenu dans la résine de la colonne. On met ensuite à évaporer la solution Plomb + HCl sur plaque chauffante afin de réaliser un second passage sur colonne en vue d'une meilleure purification. Après ce nouveau passage sur colonne la solution est remise sur plaque chauffante (140°C) afin d'évaporer tout l'HCl.



### 3.4. Mesure des teneurs en Plomb et calcul des rendements

Afin de s'assurer de la propreté de nos attaques (donc de la propreté de nos blancs) et calculer les rendements suite à la chromatographie, nous passons nos solutions à l'ICP-MS (LGCA - Grenoble). Pour ce faire, nous reprenons le résidu sec de nos échantillons avec 500  $\mu\text{l}$  de  $\text{HNO}_3$  (14M \*\*); puis nous prélevons 5% de cette solution (= 25  $\mu\text{l}$ ; le reste est mis à évaporer en vue du passage sur le MC-ICP-MS NU 500 de l'ENS Lyon), que nous reprenons avec 5 ml de solution de reprise d' $\text{HNO}_3$  dilué, contenant quelques d'HF. Pour les blancs, nous reprenons directement le résidu sec avec 2 ml de la solution de reprise. Les teneurs en Pb mesurées sur les deux blancs sont plus que correctes (39 et 55 picogrammes pour les trois isotopes) et attestent de la perfectibilité et propreté des attaques acides menées sur nos échantillons.

La deuxième utilité de cette étape est de connaître les teneurs en Pb afin de calculer par la suite les facteurs de dilution en vue de notre passage au MC-ICP-MS (*cf.* paragraphe suivant). En effet nous connaissons la quantité théorique de l'élément que nous chargeons pour la chromatographie et d'autre part nous pouvons mesurer la quantité d'éléments qu'il reste après la chromatographie. Lors de la même session nous mesurons des solutions dont la concentration en Pb est connue. Ainsi, il est possible d'établir des droites de calibration et calculer les concentrations de nos solutions aliquotes. La masse totale de Pb est extrapolée à partir de la concentration de l'aliquote et nous calculons ensuite un rendement, c'est-à-dire le rapport entre la quantité de Pb au début de la chimie et la quantité de Pb à la fin de la chimie séparative. Ainsi nous obtenons des rendements de l'ordre de 3 à 66% suivant les isotopes. Une perte de Pb peut s'expliquer par la présence de résidus d'échantillon après l'attaque ou par une perte de ce dernier lors de l'élution des autres éléments sur les colonnes anioniques.

### 3.5. Mesures isotopiques sur MC-ICP-MS

Les mesures isotopiques du Plomb sur nos échantillons ont été réalisées au laboratoire de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon (ENS) par MC-ICP-MS NU 500 Plasma de NU Instrument.

Concernant le déroulement des analyses (nébulisation, ionisation des molécules et création du plasma), le principe du MC-ICP-MS est le même que pour un ICP-MS quadripolaire. Dans les deux cas les échantillons sont introduits sous forme de solution solide, dissous dans de l' $\text{HNO}_3$  2%. La principale différence avec un ICP-MS quadripolaire tient à la détection des isotopes. En effet le MC-ICP-MS comporte plusieurs collecteurs permettant de séparer les différentes masses par un champ magnétique; ensuite le voltage de chacun des isotopes est mesuré sur un des détecteurs. Toutefois, un fractionnement de masse a lieu lors de la mesure sur MC-ICP-MS en raison d'une migration des masses les

plus faibles vers la périphérie du plasma. Ainsi la transmission des isotopes les plus légers vers les collecteurs est moins efficace que celles des isotopes plus lourds. Il est donc nécessaire d'effectuer des corrections sur les rapports mesurés en utilisant des rapports isotopiques constants. Qui plus est, malgré la chimie séparative, il est probable que des quantités infimes d'éléments pouvant interférer lors de la mesure soient encore présentes. Il est donc nécessaire de quantifier ces isotopes interférents.

### 3.6. Préparation des solutions pour les mesures isotopiques

Les solutions qui seront passées au MC-ICP-MS sont préparées juste avant les manipulations. La dilution de chaque échantillon se fait de telle sorte que nous ayons au final une concentration de Pb d'environ 30 ppb, soit une concentration proche de celle du standard utilisé lors des mesures. Pour ce faire nous prélevons un volume exact à diluer, calculé au préalable, pour chacune des solutions et correspondant donc à 30 ppb de Pb ; la dilution se fait à l'aide d'une solution d'HNO<sub>3</sub> (0,05M) contenant 50 ppb de Thallium (ce dernier élément servant à corriger les effets du fractionnement isotopique lors de l'ionisation).

### 3.7. Dérive du standard

Aucun des rapports isotopiques du Pb n'est constant. Les isotopes du Plomb sont les masses 204, 206, 207 et 208 et seule la masse 204 est stable. Afin de vérifier la validité de nos mesures et de corriger une éventuelle dérive de l'instrument ou d'un fractionnement de masse, nous avons rajouté une quantité fixe de Thallium dans chacun de nos échantillons (50 ppb). Le Thallium dont les isotopes ont des masses proches de celles du Pb et dont le rapport isotopique  $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$  est stable et connu (2.3871) ; c'est donc un bon candidat pour corriger cette dérive. Ainsi une correction est apportée aux valeurs des ratios isotopiques du Pb, à partir du rapport  $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$  mesuré (et comparé à la valeur standard), pour contrecarrer le fractionnement isotopique créé lors de l'ionisation.

En parallèle, nous savons que l'isotope  $^{204}\text{Hg}$  peut interférer sur la mesure de la masse 204 du Pb. Cette interférence peut être corrigée en mesurant le pic d'intensité de l'isotope  $^{202}\text{Hg}$  (aucun autre élément n'interfère avec cette masse). Le rapport  $^{204}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$  étant constant et connu, il est possible ensuite de calculer le pic d'intensité du  $^{204}\text{Hg}$  et corriger la valeur mesurée du  $^{204}\text{Pb}$ . Cette correction est toutefois minime étant donné que les pics d'intensité mesurés sur le Mercure sont toujours très faibles.

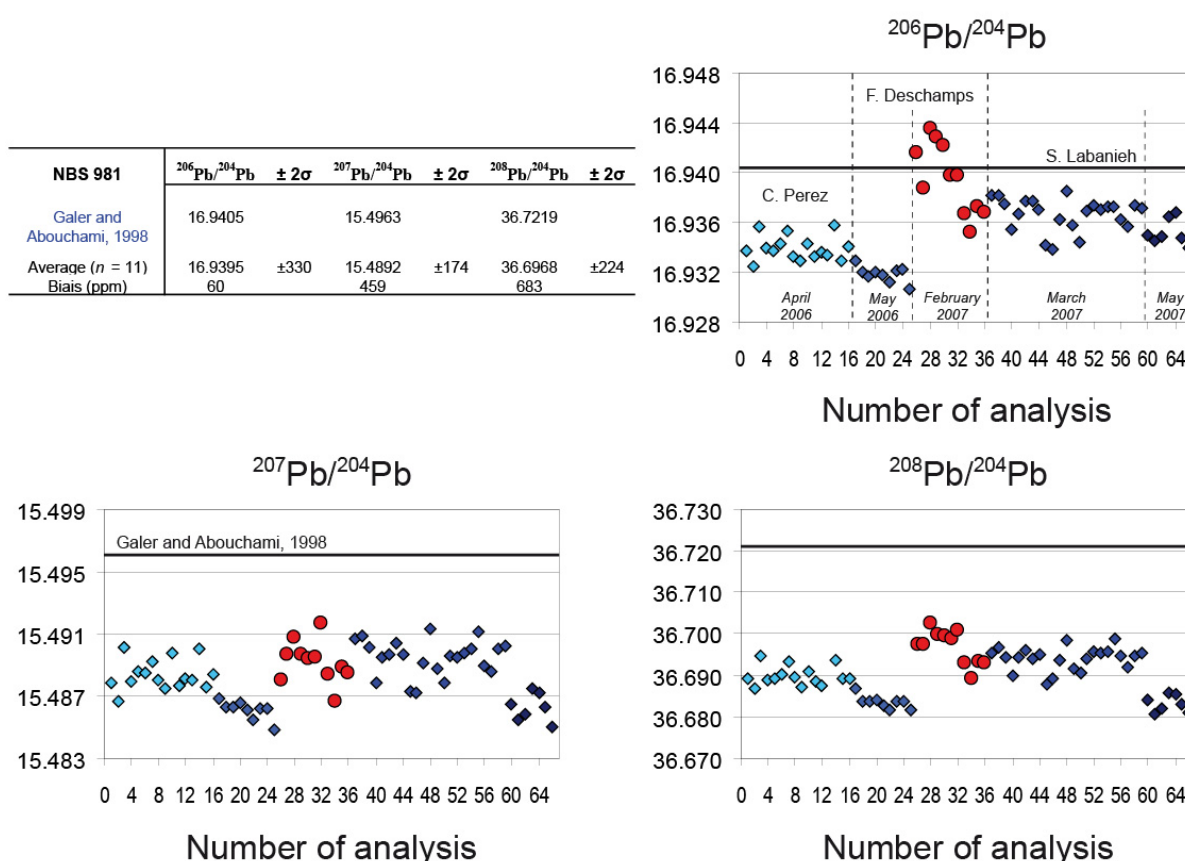
La dérive instrumentale du MC-ICP-MS lors d'une session d'analyse est aussi contrôlée par la méthode dite de "*standard bracketing*". Pour ce faire, il est mesuré un standard (NBS 981 ; [Galer & Abouchami, 1998](#)), dont les rapports isotopiques en Pb sont parfaitement connus, tous les deux échantillons. A noter que nous avons aussi passé le

standard NBS 981 propre au LGCA. La valeur isotopique pour chaque échantillon est recalculée en fonction de la valeur des deux standards passés avant et après les deux échantillons suivant le schéma suivant : std(1) → ech(1) → ech(2) → std(2) → ..... → std(n) → ech(n) → ech(n+1) → std(n+1). Les corrections apportées sont :

$$\text{Ech}(n)_{\text{valeur recalculée}} = \text{Std}_{\text{valeur vraie}} / ((2 \times \text{std}(1)_{\text{mesuré}} + \text{std}(2)_{\text{mesuré}}) / 3) \times \text{Ech}(n)_{\text{mesuré}}.$$

$$\text{et } \text{Ech}(n+1)_{\text{valeur recalculée}} = \text{Std}_{\text{valeur vraie}} / ((\text{std}(1)_{\text{mesurée}} + 2 \times \text{std}(2)_{\text{mesuré}}) / 3) \times \text{Ech}(n+1)_{\text{mesuré}}.$$

Les résultats des mesures isotopiques effectuées sur les standards, ainsi que leur dérive au cours de la manipulation sont reportés dans la [figure A.1](#). Noter que les valeurs mesurées sur le standard NBS 981 par d'autres utilisateurs lors de différentes sessions analytiques sur le même MC-ICP-MS ont été aussi reportées à titre comparatif (C. Perez, Avril 2006 ; F. Deschamps, Mai 2006 ; S. Labanieh, Mars et Mai 2007).



**Figure A.1:** Rapports isotopiques obtenus sur le standard NBS 981 lors de la session d'analyse (ronds rouges ; n = 11). Sont aussi reportés, à titre comparatif, les rapports isotopiques obtenus sur le même standard et le même MC-ICP-MS par d'autres utilisateurs (losange bleu clair = C. Perez, Avril 2006 ; losange bleu moyen = F. Deschamps, Mai 2006 ; losange bleu foncé = S. Labanieh, Mars et Mai 2007). La ligne noire représente la valeur de référence pour le standard NBS 981 (Galer & Abouchami, 1998).

### 3.8. Vérification des données et calcul des incertitudes

En plus des deux standards passés durant la session d'analyse, trois de nos échantillons (dont un duplicata afin de vérifier la perfectibilité de nos attaques acides et deux échantillons mesurés deux fois) ont été analysés deux fois pour estimer les erreurs de mesure et s'assurer de la reproductibilité de nos mesures. Ainsi nous pouvons estimer l'incertitude sur la mesure  $2\sigma$  comme étant  $2x$  ( $\text{valeur}_{\text{mesure2}} - \text{valeur}_{\text{mesure1}}$ ) (Table A.6). Les erreurs les plus importantes ont été prises comme barre d'incertitude sur la mesure (valeur  $2\sigma$  en rouge dans le tableau ; erreur en ppm =  $(\sigma/\text{valeur}_{\text{mesure1}}) \times 10^6$ ).

	206Pb/204Pb	207Pb/204Pb	208Pb/204Pb
<b>CH 98B</b>	18.2250	15.6235	38.0004
<b>CH 98B Bis</b>	18.2263	15.6221	38.0008
<b>2 <math>\sigma</math></b>	0.00272	0.00298	0.00083
<b>ppm</b>	75	95	11
<b>CU 62</b>	18.5567	15.6461	38.2301
<b>CU 62 Bis</b>	18.5595	15.6471	38.2358
<b>2 <math>\sigma</math></b>	0.00560	0.00200	0.01152
<b>ppm</b>	151	64	151
<b>CU 69</b>	18.6606	15.6532	38.5552
<b>CU 69 Rep.</b>	18.6595	15.6534	38.5677
<b>2 <math>\sigma</math></b>	0.00228	0.00040	0.02485
<b>ppm</b>	61	13	322

**Table A.6:** Rapports isotopiques mesurés sur un échantillon et son duplicata ou repeat. L'incertitude sur la mesure  $2\sigma$  est définie comme étant  $2x$  ( $\text{valeur}_{\text{mesure2}} - \text{valeur}_{\text{mesure1}}$ ). Les erreurs les plus importantes ont été prises comme barre d'incertitude sur la mesure (valeur  $2\sigma$  en rouge dans le tableau) ; erreur en ppm =  $(\sigma/\text{valeur}_{\text{mesure1}}) \times 10^6$ .

## 4. Analyses minéralogiques à la microsonde électronique

Avant l'analyse *in situ* des lames minces au LA-HR-ICP-MS, les phases minéralogiques d'intérêt ont été analysées (éléments majeurs) à la microsonde électronique. Ceci étant fait dans deux buts : (1) le premier étant de bien caractériser en terme de minéralogie les phases à analyser ; et (2) le deuxième est que ces analyses, notamment les teneurs en  $^{29}\text{Si}$  vont être utilisées comme standard interne pour les mesures *in situ*.

Les analyses des éléments majeurs ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiO}$ ) sur minéraux ont été réalisées à partir de lames minces ( $30\mu\text{m}$ ) et épaisses ( $150\mu\text{m}$ ) à l'aide d'une microsonde électronique de type CAMECA SX 100 au Laboratoire Magma et Volcans de Clermond Ferrand. Les conditions d'utilisation furent un voltage d'accélération de 15 kV, un courant de 15 nA et un temps de comptage de 10s par élément et de 20s pour le Nickel. Les standards utilisés furent l'albite (Na), la forstérite (Mg),

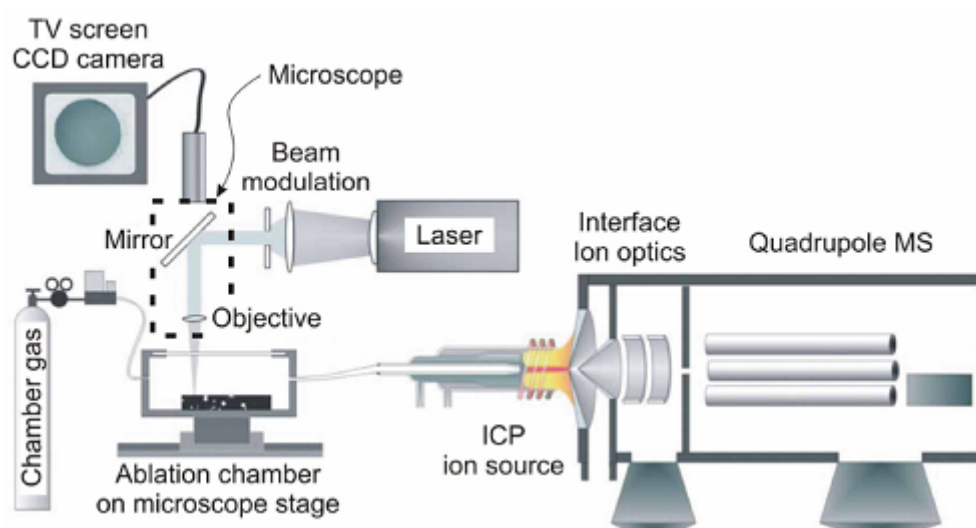
l'orthose (K), la wollastonite (Ca et Si),  $\text{MnTiO}_3$  (Ti et Mn),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Cr), la fayalite (Fe), l'olivine (Ni), et un oxyde d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  synthétique (Al).

## 5. Procédure pour l'analyse *in situ* des échantillons par HR-ICP-MS couplé à l'ablation laser

Les teneurs en éléments traces des minéraux (serpentes, oxydes, amphiboles, chlorite,...) ont été obtenues de manière *in situ* en utilisant un système d'ablation laser couplé à un HR-ICP-MS. Ces analyses ont été menées au laboratoire Géosciences de Montpellier (Université Montpellier II). Les éléments mesurés sont Li, B, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Pb, Th, U. Ces analyses sont effectuées sur des lames épaisses polies ( $150\mu\text{m}$ ).

### 5.1. Moyens analytiques

Le principe de l'analyse par LA-HR-ICP-MS repose sur le schéma classique des analyses par ICP-MS, à l'exception faite que le produit analysé se présente sous forme solide (en l'occurrence ici, sous forme de lames épaisses). L'échantillon est pulvérisé au sein d'une cellule d'ablation par un faisceau laser, puis ionisé dans une torche à plasma avant d'être injecté dans le spectromètre de masse (Fig. A.2).

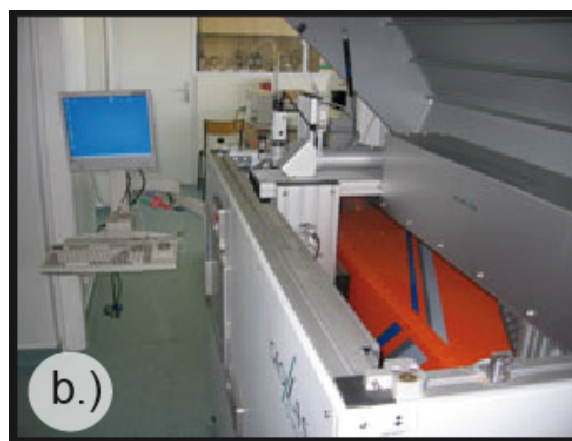


**Figure A.2:** Représentation schématique du fonctionnement d'un spectromètre de masse (ICP-MS) couplé à un système d'ablation laser.

Le spectromètre de masse utilisé est de type ThermoFinnigan Element 2 HR-ICP-MS équipé d'un système à double focalisation Element XR (eXtended Range) (Fig. A.3a.). Il est

le dernier-né de la nouvelle génération des ICP-MS à haute résolution et haute sensibilité ; il a été installé au laboratoire Géosciences au début de l'année 2007. La présence d'une double focalisation permet un balayage magnétique et électrique du faisceau ionique. Ce HR-ICP-MS de nouvelle génération peut être utilisé à différentes résolutions de masses (basse [300], moyenne [4000] et haute [10000]) permettant la séparation d'ions ou molécules de masses très voisines. Cette caractéristique est particulièrement intéressante dans l'analyse des éléments de transition. Pour finir, ce spectromètre de masse se caractérise par une très forte sensibilité ( $> 1$  Milliard de coups par ppm sur  $^{115}\text{In}$ ) favorisant l'analyse des éléments en traces et ultra-traces dans la plupart des matériaux géologiques.

L'ablation laser, quant à elle, est réalisée à partir d'une plate forme automatique Microlas (Geolas Q+) associant un laser excimer CompEx 102 (LambdaPhysik) opérant dans l'ultra-violet profond (193 nm) à un système optique constitué d'un homogénéiseur 18 x 18 lentilles et une platine motorisée (Fig. A.3b.).



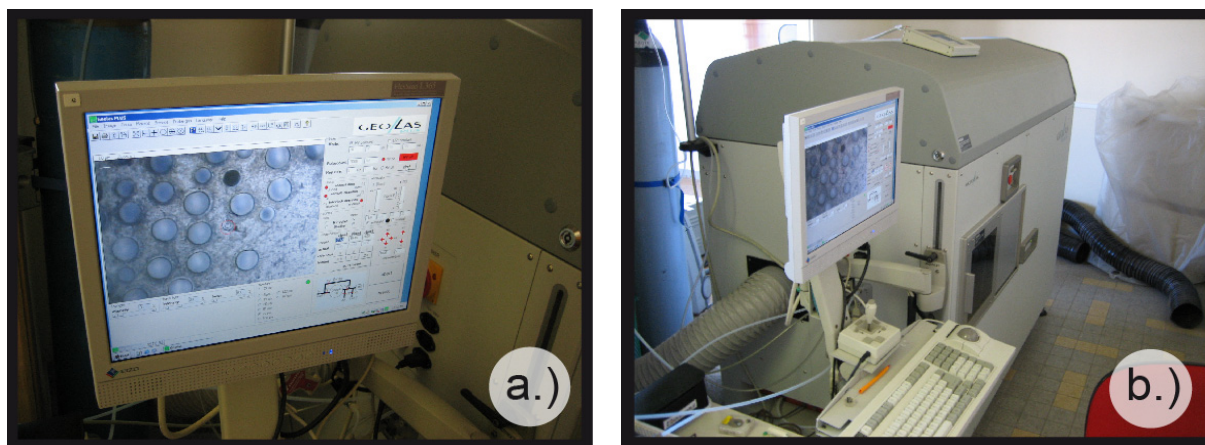
**Figure A.3:** a.) Photographie du HR-ICP-MS ThermoFinnigan Element XR (eXtended Range). b.) Photographie de la plate forme d'ablation Microlas (Geolas Q+) associant un laser excimer CompEx 102 (LambdaPhysik) opérant dans l'ultra-violet profond (193 nm) à un système optique constitué d'un homogénéiseur 18 x 18 lentilles et une platine motorisée. (source : <http://www.gm.univ-montp2.fr>).

## 5.2. Principe de l'analyse par LA-HR-ICP-MS

La lame épaisse est introduite dans une cellule d'ablation ( $30\text{ cm}^3$ ) soumise à un flux continu d'hélium permettant d'augmenter la sensibilité et réduire le fractionnement inter-éléments (Gunther & Heinrich, 1999). Ensuite, les particules éjectées depuis l'échantillon par le laser sont entraînées par le flux d'hélium et mélangées à l'argon avant d'entrer dans le plasma.



Le positionnement et déplacement sur l'échantillon sont assurés par une caméra vidéo couplée à un système optique de microscopie associée à la plate-forme d'ablation laser (Fig. A.4).



**Figure A.4:** a.) et b.) Photographies de l'interface informatique et optique permettant le déplacement, le positionnement et le suivi de l'ablation laser sur un échantillon.

L'acquisition du signal se déroule en deux temps :

- dans un premier temps, seul le bruit de fond (blanc) est mesuré pendant 2 minutes ; il s'agit d'une mesure du courant continu d'hélium qui circule dans la chambre d'ablation sans que le laser soit actionné.
- puis, dans un deuxième temps, la mesure à proprement parlé est lancée. Le laser est alors activé pendant 1 minute et l'échantillon vaporisé est analysé. L'analyse consiste en un comptage du nombre d'impacts par unité de temps sur le détecteur et ce pour chaque isotope d'un élément désiré.

Le laser est utilisé avec une densité d'énergie de  $15 \text{ Jcm}^{-2}$  et ce à une fréquence de 7Hz. La taille du faisceau utilisé fut de  $77\mu\text{m}$  pour les échantillons CH 98A et CU 54, et de  $122\mu\text{m}$  pour les autres échantillons. Nous avons privilégié l'utilisation d'un faisceau relativement large afin d'améliorer la précision de nos résultats étant donné la nature appauvrie de nos échantillons. Il en résulte une sensibilité d'environ 500 (B) à 2000 cps/ppm pour Li, Ni, Ti, Zn, As et Cr, et d'environ 18000 cps/ppm pour les autres éléments analysés, basée sur les mesures du standard NIST 612.

### 5.3. Quantification et standardisation

La standardisation est une condition *sine qua non* dans l'obtention de résultat quantitatif. Pour cela deux standardisations, interne et externe, sont effectuées :

- La standardisation interne consiste en l'analyse d'un élément chimique dont la concentration est déjà connue au sein de l'échantillon étudié. Dans notre cas, nous avons

utilisé un isotope de la silice ( $^{29}\text{Si}$ ). Le rapport entre l'intensité du signal obtenu pour un isotope X donné et l'intensité du signal obtenu pour l'isotope choisi ( $^{29}\text{Si}$ ) est alors comparé avec ce même rapport mesuré dans un standard externe.

- La standardisation externe se fait sur un échantillon dont les concentrations en éléments traces sont parfaitement connues et publiées. Ce standard est mesuré de la même manière que les échantillons. Durant notre étude, nous avons utilisé un verre rhyolitique synthétique dopé en éléments traces NIST 612 (Pearce *et al.*, 1997).

Un schéma d'étude par ablation laser peut être représenté de la façon suivante :

- (1) Analyse d'un blanc instrumental
- (2) Analyse d'un standard externe (NIST 612)
- (3) Analyse d'un blanc instrumental
- (4) Analyses (~5-6) dans l'échantillon
- (5) Analyse d'un blanc instrumental
- (6) Nouvelle analyse d'un standard externe (NIST 612)
- (7) Analyse d'un blanc instrumental
- (8) Analyse d'un matériel de référence (BIR-1G)

Les données sont ensuite traitées à l'aide du logiciel GLITTER (Van Achterberg *et al.*, 2001) permettant de suivre en fonction du temps le signal pour chaque élément mesuré. Nous avons obtenu une précision de l'ordre de 5 à 10% (1sigma) évaluée par des analyses répétées du matériel de référence BIR 1-G (Jochum *et al.*, 2005, 2008). Les limites de détections estimées sont en dessous de 0.05 ppm pour l'ensemble des éléments analysés, excepté pour Li, B, Ti, Cr, Ni, Zn et As (entre 0.06 et 3 ppm). A noter qu'un tri systématique sur les données brutes a été réalisé afin d'éliminer les valeurs trop proches de cette limite de détection ([Valeur - erreur  $2\sigma$ ] > limite de détection).

#### 5.4. Limites de la méthode dans le cas de notre étude

En raison de l'épaisseur des lames minces utilisées (150  $\mu\text{m}$ ), l'observation et le repérage ne fut pas forcément aisé. Ce désagrément devient vite un problème sur des échantillons comme les serpentinites où la taille inframillimétrique des grains et l'intense déformation de certains échantillons compliquent encore la tâche. Il ne fut pas toujours possible de distinguer les textures dérivant des minéraux primaires (mesh ou bastite).

Un deuxième handicap est dû à la large taille de faisceau utilisé (122  $\mu\text{m}$ ) afin d'obtenir un bon signal. Ce diamètre est conséquent et ne permet pas des analyses sur des minéraux isolés et donc de distinguer les polymorphes serpentineux (chrysotile, lizardite et antigorite). Qui plus est, les serpentines étant des phyllosilicates, il est plus que probable que nous ayons analysé différents feuillets lors de la formation du cratère. Néanmoins afin de

s'affranchir de ces problèmes et éviter l'influence de phases annexes (mélange de polymorphes serpentineux, oxydes en inclusions, couches carbonatées, etc...), nous avons mené nos analyses dans des zones claires et homogènes, et ce dans la limite de résolution optique imposée par le système microscopique de la plate forme d'ablation.

# ANNEXE II

## Analyses Minéralogiques

N° sample	CH 98A	CH 98A	CH 98A	CH 98B	CH 98B	CH 98B	CH 98B	CH 98B	CH 98B	CH 98B	CH 98B	CH 98B
Mineral	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine
N° analyse	#17	#18	#19	#21	#5	#6	#7	#8	#9	#12	#16	#17
Laboratory	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)
SiO <sub>2</sub>	43.115	43.394	44.002	44.752	45.850	45.332	45.412	45.370	44.778	45.591	45.897	46.413
TiO <sub>2</sub>	0.038	0.007	0.006	0.000	-0.001	-0.009	-0.023	0.006	-0.011	0.013	0.022	-0.012
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.865	0.491	0.390	0.218	0.220	0.279	0.284	0.272	0.396	0.222	0.532	0.312
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.141	0.026	0.038	0.000	0.001	0.055	0.030	0.076	0.020	0.025	0.025	0.014
MgO	37.875	37.039	37.057	39.041	38.544	38.510	38.581	39.437	38.076	38.542	37.795	39.088
FeO	1.126	1.005	1.098	0.979	0.818	0.766	0.707	0.795	0.670	0.871	0.747	0.725
MnO	0.071	0.041	0.021	0.030	0.035	0.019	0.018	0.007	0.015	0.016	0.029	0.007
NiO	0.061	0.057	0.125	0.126	0.091	0.071	0.026	0.072	0.063	0.082	0.082	0.058
CaO	0.161	0.325	0.194	0.116	0.002	0.009	0.007	0.001	0.007	0.009	0.009	0.017
Na <sub>2</sub> O	0.099	0.223	0.090	0.019	0.004	0.011	0.004	0.008	0.003	0.007	0.020	0.000
K <sub>2</sub> O	0.102	0.210	0.111	0.032	0.017	0.015	0.003	0.011	0.006	0.008	0.023	0.015
L.O.I.	16.347	17.182	16.870	14.687	14.419	14.934	14.927	13.947	15.967	14.615	14.818	13.353
Total	83.653	82.818	83.130	85.313	85.582	85.066	85.073	86.053	84.033	85.385	85.182	86.647
Si	2.070	2.102	2.119	2.100	2.135	2.125	2.127	2.106	2.123	2.129	2.144	2.133
Ti	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Al total	0.049	0.028	0.022	0.012	0.012	0.015	0.016	0.015	0.022	0.012	0.029	0.017
Cr	0.005	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.001	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001
Mg	2.710	2.674	2.659	2.730	2.675	2.690	2.693	2.728	2.690	2.682	2.631	2.677
Fe total	0.045	0.041	0.044	0.038	0.032	0.030	0.028	0.031	0.027	0.034	0.029	0.028
Mn	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000
Ni	0.002	0.002	0.005	0.005	0.003	0.003	0.001	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002
Ca	0.008	0.017	0.010	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Na	0.009	0.021	0.008	0.002	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.002	0.000
K	0.006	0.013	0.007	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001
Total	4.909	4.900	4.877	4.896	4.860	4.868	4.866	4.886	4.866	4.864	4.842	4.859
Mg#	0.984	0.985	0.984	0.986	0.988	0.989	0.990	0.989	0.990	0.987	0.989	0.990

N° sample	CH 146	CH 146	CH 146	CH 146	CH 146	CH 146	CH 146	CH 146	CH 146	CH 146	CH 146
Mineral	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene
N° analyse	# 19	# 21	# 24	# 25	# 26	# 31	# 37	# 39	# 25	# 27	# 28
Laboratory	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (18/10/06)	M. (18/10/06)	M. (18/10/06)
SiO <sub>2</sub>	46.108	44.771	45.522	45.834	42.770	45.006	42.447	42.691	43.415	43.157	41.605
TiO <sub>2</sub>	0.005	-0.027	0.013	0.003	0.022	0.006	0.029	0.021	0.009	0.000	0.038
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.136	0.058	0.135	0.099	0.806	0.628	1.007	1.043	0.615	0.606	0.620
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.023	0.018	0.031	0.051	0.163	0.102	0.119	0.144	0.270	0.172	0.068
MgO	38.699	36.810	37.654	37.283	36.161	36.126	35.908	36.107	37.399	36.948	40.769
FeO	0.750	4.118	3.949	4.194	5.458	3.849	5.553	4.892	4.296	4.495	4.650
MnO	0.028	0.152	0.145	0.168	0.052	0.069	0.061	0.064	0.086	0.090	0.111
NiO	0.081	0.154	0.108	0.163	0.277	0.179	0.345	0.332	0.450	0.320	0.316
CaO	0.005	0.014	0.012	0.018	0.070	0.079	0.053	0.058	0.138	0.098	0.161
Na <sub>2</sub> O	-0.006	-0.002	-0.015	-0.002	0.012	-0.004	0.006	0.004	0.000	0.000	0.010
K <sub>2</sub> O	0.010	0.004	0.006	0.005	0.004	0.013	0.005	0.005	0.008	0.000	0.000
L.O.I.	14.156	13.903	12.428	12.183	14.204	13.942	14.467	14.640	13.314	14.114	11.652
Total	85.844	86.097	87.572	87.817	85.796	86.058	85.533	85.360	86.686	85.886	88.348
Si	2.139	2.115	2.111	2.121	2.051	2.120	2.043	2.051	2.051	2.057	1.946
Ti	0.000	-0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001
Al total	0.007	0.003	0.007	0.005	0.046	0.035	0.057	0.059	0.034	0.034	0.034
Cr	0.001	0.001	0.001	0.002	0.006	0.004	0.005	0.005	0.010	0.006	0.003
Mg	2.676	2.591	2.602	2.571	2.584	2.536	2.576	2.585	2.633	2.625	2.843
Fe total	0.029	0.163	0.153	0.162	0.219	0.152	0.224	0.197	0.170	0.179	0.182
Mn	0.001	0.006	0.006	0.007	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.004
Ni	0.003	0.006	0.004	0.006	0.011	0.007	0.013	0.013	0.017	0.012	0.012
Ca	0.000	0.001	0.001	0.001	0.004	0.004	0.003	0.003	0.007	0.005	0.008
Na	0.000	0.000	-0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001
K	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	4.857	4.884	4.884	4.875	4.923	4.861	4.925	4.917	4.927	4.923	5.034
Mg#	0.989	0.941	0.944	0.941	0.922	0.944	0.920	0.929	0.939	0.936	0.940



N° sample	CH 146	CH 146	CH 146	CH 146	CH 146	CH 146	CH 146	CH 146	CH 146	CH 146	CH 146	CH 146
Mineral	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine
N° analyse	After pyroxene	After pyroxene	After pyroxene	After pyroxene	After pyroxene	After pyroxene	After pyroxene	After pyroxene	After pyroxene	After pyroxene	After pyroxene	After pyroxene
Laboratory	#30	#31	#32	#34	#20	#22	#29	#33	#35	#38	#26	#35
	M. (18/10/06)	M. (18/10/06)	M. (18/10/06)	M. (18/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)
SiO <sub>2</sub>	43.681	43.065	44.470	44.886	41.924	41.873	43.861	42.385	42.973	41.659	41.353	40.726
TiO <sub>2</sub>	0.005	0.000	0.000	0.000	-0.001	0.041	0.024	0.022	0.011	0.028	0.004	0.000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.646	0.692	0.614	0.721	0.847	0.732	0.678	0.787	0.890	0.920	0.700	0.778
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.141	0.102	0.163	0.472	0.142	0.161	0.142	0.137	0.163	0.148	0.107	0.098
MgO	37.862	38.642	37.284	36.286	34.451	34.466	33.870	35.785	34.129	33.804	37.049	35.762
FeO	3.664	4.479	4.020	4.177	5.273	5.306	3.793	4.947	4.759	5.209	4.193	5.322
MnO	0.062	0.088	0.075	0.080	0.056	0.086	0.103	0.084	0.067	0.086	0.068	0.070
NiO	0.222	0.309	0.353	0.373	0.366	0.321	0.221	0.306	0.272	0.357	0.290	0.296
CaO	0.090	0.222	0.155	0.179	0.079	0.091	0.084	0.077	0.065	0.057	0.292	0.169
Na <sub>2</sub> O	0.024	0.000	0.010	0.026	0.011	0.009	0.011	0.005	-0.011	0.002	0.039	0.000
K <sub>2</sub> O	0.000	0.009	0.031	0.015	0.010	0.008	0.007	0.012	0.014	0.003	0.028	0.023
L.O.I.	13.601	12.392	12.825	12.786	16.841	16.906	17.205	15.452	16.659	17.727	15.878	16.756
Total	86.399	87.608	87.175	87.214	83.159	83.094	82.795	84.548	83.341	82.273	84.122	83.244
Si	2.059	2.018	2.080	2.098	2.071	2.071	2.145	2.057	2.105	2.078	2.018	2.019
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000
Al total	0.036	0.038	0.034	0.040	0.049	0.043	0.039	0.045	0.051	0.054	0.040	0.045
Cr	0.005	0.004	0.006	0.017	0.006	0.006	0.005	0.005	0.006	0.006	0.004	0.004
Mg	2.659	2.699	2.598	2.528	2.536	2.540	2.468	2.588	2.491	2.513	2.694	2.642
Fe total	0.144	0.176	0.157	0.163	0.218	0.219	0.155	0.201	0.195	0.217	0.171	0.221
Mn	0.002	0.004	0.003	0.003	0.002	0.004	0.004	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003
Ni	0.008	0.012	0.013	0.014	0.015	0.013	0.009	0.012	0.011	0.014	0.011	0.012
Ca	0.005	0.011	0.008	0.009	0.004	0.005	0.004	0.004	0.003	0.003	0.015	0.009
Na	0.002	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000	-0.001	0.000	0.004	0.000
K	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001
Total	4.922	4.961	4.902	4.875	4.903	4.904	4.833	4.918	4.866	4.891	4.963	4.957
Mg#	0.948	0.939	0.943	0.939	0.921	0.920	0.941	0.928	0.927	0.920	0.940	0.923

CH 432	CH 432	CH 432	CH 432	CH 432	CH 432	CH 432	CH 432	CH 432
Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene
(1) #47	(1) #57	(1) #58	(1) #60	(1) #63	(1) #64	(1) #48	(1) #49	(1) #52
C.F. (30/11/06)	C.F. (30/11/06)	C.F. (30/11/06)	C.F. (30/11/06)	C.F. (30/11/06)	C.F. (30/11/06)	C.F. (30/11/06)	C.F. (30/11/06)	C.F. (30/11/06)
44.720	44.752	44.174	44.298	43.960	45.028	44.193	43.496	43.466
0.025	0.000	0.037	0.000	0.000	0.017	0.000	0.000	0.052
0.144	0.299	0.548	0.047	0.769	0.601	1.013	0.922	0.663
0.000	0.000	0.035	0.041	0.073	0.035	0.614	0.161	0.248
41.027	40.726	40.724	40.643	40.555	40.915	39.445	40.596	39.930
1.048	0.953	1.234	0.884	1.921	1.124	1.220	1.324	1.193
0.048	0.000	0.034	0.057	0.089	0.081	0.092	0.036	0.034
0.071	0.070	0.074	0.056	0.103	0.053	0.116	0.069	0.428
0.000	0.000	0.062	0.000	0.010	0.018	0.000	0.041	0.020
0.009	0.015	0.000	0.013	0.004	0.000	0.011	0.000	0.004
0.020	0.011	0.008	0.000	0.001	0.019	0.000	0.008	0.000
12.879	13.168	13.064	13.953	12.508	12.101	13.289	13.340	13.956
87.121	86.832	86.936	86.047	87.492	87.899	86.711	86.660	86.044
2.061	2.066	2.044	2.065	2.030	2.057	2.050	2.022	2.037
0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.002
0.008	0.016	0.030	0.003	0.042	0.032	0.055	0.051	0.037
0.000	0.000	0.001	0.002	0.003	0.001	0.023	0.006	0.009
2.818	2.802	2.808	2.824	2.791	2.785	2.727	2.813	2.789
0.040	0.037	0.048	0.034	0.074	0.043	0.047	0.051	0.047
0.002	0.000	0.001	0.002	0.003	0.003	0.004	0.001	0.001
0.003	0.003	0.003	0.002	0.004	0.002	0.004	0.003	0.016
0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.001
0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
4.935	4.927	4.940	4.933	4.948	4.926	4.911	4.950	4.939
0.986	0.987	0.983	0.988	0.974	0.985	0.983	0.982	0.984
								0.979

N° sample	RD 8 B	RD 8 B	RD 8 B	RD 8 B	RD 8 E	RD 8 E	RD 8 E	RD 8 E	RD 8 E	RD 8 E	RD 8 E	RD 8 E
Mineral	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene
N° analyse Laboratory	# 91 M. (24/10/06)	# 92 M. (24/10/06)	# 95 M. (24/10/06)	# 97 M. (24/10/06)	(2) #2 C.F. (30/11/06)	(2) #3 C.F. (30/11/06)	(2) #5 C.F. (30/11/06)	(2) #6 C.F. (30/11/06)	(2) #7 C.F. (30/11/06)	(2) #8 C.F. (30/11/06)	(2) #9 C.F. (30/11/06)	(2) #10 C.F. (30/11/06)
SiO <sub>2</sub>	44.267	44.633	43.358	44.150	41.500	42.935	43.661	44.127	43.958	42.788	42.452	43.130
TiO <sub>2</sub>	0.018	0.000	0.005	0.010	0.045	0.047	0.040	0.000	0.040	0.018	0.020	0.000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.592	0.426	0.734	0.518	1.708	0.771	0.984	0.382	0.852	1.589	1.075	1.017
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.027	0.031	0.025	0.012	1.467	0.126	0.170	0.067	0.077	0.208	0.130	0.054
MgO	36.777	37.583	37.186	36.805	36.526	37.071	36.768	37.111	37.131	36.169	36.091	36.592
FeO	2.500	2.737	3.005	2.488	6.340	5.691	5.780	6.147	6.324	6.549	6.728	6.039
MnO	0.014	0.018	0.017	0.022	0.041	0.021	0.032	0.081	0.049	0.043	0.005	0.010
NiO	0.135	0.066	0.151	0.142	0.109	0.074	0.126	0.111	0.136	0.275	0.233	0.252
CaO	0.025	0.024	0.016	0.030	0.000	0.004	0.000	0.007	0.000	0.018	0.000	0.000
Na <sub>2</sub> O	-0.006	0.011	0.003	-0.006	0.000	0.019	0.008	0.005	0.000	0.011	0.026	0.000
K <sub>2</sub> O	-0.003	0.002	0.004	-0.011	0.000	0.016	0.018	0.029	0.014	0.010	0.019	0.000
L.O.I.	15.646	14.472	15.497	15.823	12.256	13.218	12.406	11.925	11.410	12.316	13.215	12.900
Total	84.354	85.528	84.503	84.177	87.744	86.782	87.594	88.075	88.590	87.684	86.785	87.100
Si	2.113	2.104	2.077	2.112	1.967	2.037	2.050	2.064	2.046	2.019	2.027	2.041
Ti	0.001	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000
Al total	0.033	0.024	0.041	0.029	0.095	0.043	0.054	0.021	0.047	0.088	0.060	0.057
Cr	0.001	0.001	0.001	0.000	0.055	0.005	0.006	0.002	0.003	0.008	0.005	0.002
Mg	2.616	2.641	2.655	2.624	2.580	2.621	2.573	2.587	2.576	2.544	2.568	2.581
Fe total	0.100	0.108	0.120	0.100	0.251	0.226	0.227	0.240	0.246	0.258	0.269	0.239
Mn	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.003	0.002	0.002	0.000	0.000
Ni	0.005	0.003	0.006	0.005	0.004	0.003	0.005	0.004	0.005	0.010	0.009	0.010
Ca	0.001	0.001	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Na	-0.001	0.001	0.000	-0.001	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000
K	0.000	0.000	0.000	-0.001	0.000	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000
Total	4.869	4.884	4.902	4.872	4.956	4.939	4.919	4.925	4.928	4.933	4.942	4.930
Mg#	0.963	0.961	0.957	0.963	0.911	0.921	0.919	0.915	0.913	0.908	0.905	0.915

N° sample	RD 8E	RD 8E	RD 8E	RD 34 C	RD 34 C	RD 34 C	RD 34 C	RD 34 C	RD 34 C	RD 34 C	RD 36A	RD 36A
Mineral	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine
N° analyse Laboratory	(2) #12 C.F. (30/11/06)	(2) #13 C.F. (30/11/06)	(2) #14 C.F. (30/11/06)	# 21 M. (24/10/06)	# 22 M. (24/10/06)	# 23 M. (24/10/06)	# 28 M. (24/10/06)	# 32 M. (24/10/06)	# 35 M. (24/10/06)	# 37 M. (24/10/06)	# 46 C.F. (19/10/07)	# 47 C.F. (19/10/07)
SiO2	44.027	43.455	43.697	42.869	43.383	43.539	43.461	43.714	42.672	43.377	42.511	41.605
TiO2	0.000	0.000	0.000	0.010	-0.003	0.014	-0.004	0.003	-0.036	-0.012	0.021	0.011
Al2O3	0.635	0.750	1.228	0.057	0.013	0.021	0.062	0.013	0.073	0.070	0.143	0.042
Cr2O3	0.075	0.050	0.190	-0.008	0.002	-0.020	0.009	0.003	-0.022	0.010	0.016	0.033
MgO	36.796	36.169	35.736	36.332	37.172	36.370	37.031	36.993	37.223	36.480	38.020	37.423
FeO	5.927	6.003	6.816	3.686	4.159	4.588	3.572	4.103	3.699	4.185	3.850	4.904
MnO	0.046	0.063	0.012	0.037	0.056	0.054	0.029	0.049	0.023	0.062	0.050	0.050
NiO	0.176	0.244	0.258	0.371	0.399	0.412	0.383	0.415	0.399	0.337	0.330	0.260
CaO	0.013	0.067	0.020	0.038	0.028	0.042	0.050	0.033	0.030	0.040	0.000	0.011
Na2O	0.000	0.008	0.016	0.026	0.007	0.018	0.018	0.009	0.015	0.029	0.032	0.000
K2O	0.058	0.030	0.025	0.011	-0.001	0.001	0.004	-0.007	0.008	0.010	0.036	0.003
L.O.I.	12.243	13.153	11.996	16.564	14.784	14.943	15.381	14.665	15.859	15.401	14.991	15.658
Total	87.757	86.847	88.004	83.436	85.216	85.057	84.619	85.335	84.141	84.599	85.009	84.342
Si	2.064	2.061	2.053	2.092	2.079	2.093	2.089	2.090	2.069	2.092	2.044	2.030
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	-0.001	0.000	0.001	0.000
Al total	0.035	0.042	0.068	0.003	0.001	0.001	0.004	0.001	0.004	0.004	0.008	0.002
Cr	0.003	0.002	0.007	0.000	0.000	-0.001	0.000	0.000	-0.001	0.000	0.001	0.001
Mg	2.571	2.557	2.502	2.642	2.655	2.606	2.653	2.635	2.690	2.622	2.725	2.721
Fe total	0.232	0.238	0.268	0.150	0.167	0.184	0.144	0.164	0.150	0.169	0.155	0.200
Mn	0.002	0.003	0.000	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	0.003	0.002	0.002
Ni	0.007	0.009	0.010	0.015	0.015	0.016	0.015	0.016	0.016	0.013	0.013	0.010
Ca	0.001	0.003	0.001	0.002	0.001	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.000	0.001
Na	0.000	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.003	0.003	0.000
K	0.003	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000
Total	4.918	4.918	4.911	4.908	4.921	4.907	4.910	4.910	4.931	4.908	4.953	4.968
Mg#	0.917	0.915	0.903	0.946	0.941	0.934	0.949	0.941	0.947	0.940	0.946	0.931



N° sample	RD 36A	RD 36A	RD 36A	RD 36A	RD 57	RD 57	RD 94	RD 94	RD 94	RD 94
Mineral	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After pyroxene
N° analyse	#48	#52	#56	#58	#63	#64	RD94-3-3	RD94-3-4	#5	#9
Laboratory	C.F. (19/10/07)	C.F. (19/10/07)	C.F. (19/10/07)	C.F. (19/10/07)	M. (24/10/06)	M. (24/10/06)	M. (24/10/06)	M. (24/10/06)	M. (24/10/06)	M. (24/10/06)
SiO <sub>2</sub>	42.224	42.570	42.769	42.552	36.932	38.746	41.510	45.510	40.824	41.223
TiO <sub>2</sub>	0.004	0.000	0.025	0.000	0.010	0.008	0.000	0.050	0.011	0.049
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.026	0.069	0.058	0.044	0.253	0.029	0.000	0.000	-0.009	1.382
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.000	0.054	0.004	0.000	-0.008	-0.001	0.010	0.000	-0.001	0.143
MgO	39.568	38.016	39.188	38.100	31.125	34.449	38.610	28.590	36.636	34.235
FeO	3.068	4.488	3.644	4.094	14.083	9.795	6.150	11.760	6.237	7.048
MnO	0.051	0.060	0.000	0.053	0.242	0.096	0.050	0.110	0.023	0.124
NiO	0.333	0.356	0.236	0.336	0.057	0.111	ND	ND	0.361	0.105
CaO	0.008	0.008	0.022	0.011	0.063	0.042	0.020	0.160	0.016	0.028
Na <sub>2</sub> O	0.000	0.000	0.014	0.013	0.026	0.016	ND	ND	0.005	0.004
K <sub>2</sub> O	0.002	0.000	0.032	0.000	0.012	0.005	ND	ND	-0.005	-0.005
L.O.I.	14.718	14.379	14.009	14.798	17.197	16.702	13.650	13.820	15.888	15.660
Total	85.282	85.621	85.991	85.202	82.803	83.298	86.350	86.180	84.112	84.340
Si	2.020	2.040	2.031	2.044	1.946	1.975	1.993	2.215	2.015	2.028
Ti	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.002
Al total	0.001	0.004	0.003	0.002	0.016	0.002	0.000	0.000	-0.001	0.080
Cr	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006
Mg	2.820	2.715	2.774	2.728	2.444	2.617	2.763	2.074	2.696	2.510
Fe total	0.123	0.180	0.145	0.164	0.621	0.418	0.247	0.479	0.257	0.290
Mn	0.002	0.002	0.000	0.002	0.011	0.004	0.002	0.005	0.001	0.005
Ni	0.013	0.014	0.009	0.013	0.002	0.005	0.000	0.000	0.014	0.004
Ca	0.000	0.000	0.001	0.001	0.004	0.002	0.001	0.008	0.001	0.001
Na	0.000	0.000	0.001	0.001	0.003	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000
K	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	4.980	4.957	4.968	4.955	5.047	5.025	5.007	4.783	4.985	4.927
Mg#	0.958	0.938	0.950	0.943	0.798	0.862	0.918	0.812	0.913	0.896

N° sample	Cu 51	Cu 51	Cu 51	Cu 51	Cu 51	Cu 51	Cu 51	Cu 51	Cu 51	Cu 51	Cu 51	Cu 51
Mineral	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene
N° analyse Laboratory	(3) #76 C.F. (01/12/06)	(3) #77 C.F. (01/12/06)	(3) #78 C.F. (01/12/06)	(3) #83 C.F. (01/12/06)	(3) #84 C.F. (01/12/06)	(3) #85 C.F. (01/12/06)	(3) #74 C.F. (01/12/06)	(3) #80 C.F. (01/12/06)	(3) #82 C.F. (01/12/06)	(3) #86 C.F. (01/12/06)	(3) #87 C.F. (01/12/06)	(3) #89 C.F. (01/12/06)
SiO2	42.048	41.611	43.415	42.773	42.195	41.849	45.717	42.940	44.792	43.190	42.863	42.653
TiO2	0.000	0.018	0.043	0.005	0.013	0.010	0.025	0.017	0.018	0.000	0.033	0.047
Al2O3	0.251	0.170	0.272	0.151	0.357	0.308	0.419	0.894	0.487	0.342	1.079	3.169
Cr2O3	0.025	0.047	0.000	0.047	0.032	0.061	0.000	0.254	0.020	0.029	0.864	0.750
MgO	36.083	37.305	36.108	37.550	35.919	36.035	31.331	34.579	33.244	33.762	34.095	32.831
FeO	5.379	5.893	4.934	4.319	5.347	5.585	6.503	5.161	5.311	6.986	5.375	6.120
MnO	0.059	0.048	0.037	0.012	0.058	0.057	0.098	0.061	0.130	0.056	0.101	0.077
NiO	0.478	0.276	0.318	0.299	0.490	0.487	0.260	0.116	0.213	0.340	0.154	0.115
CaO	0.162	0.171	0.104	0.050	0.136	0.105	0.180	0.136	0.129	0.090	0.076	0.165
Na2O	0.000	0.020	0.038	0.016	0.032	0.016	0.031	0.005	0.058	0.015	0.000	0.000
K2O	0.000	0.033	0.064	0.014	0.013	0.041	0.099	0.052	0.067	0.011	0.029	0.048
L.O.I.	15.508	14.402	14.662	14.757	15.400	15.439	15.330	15.779	15.522	15.174	15.326	14.019
Total	84.492	85.598	85.338	85.243	84.600	84.561	84.670	84.221	84.478	84.826	84.674	85.981
Si	2.052	2.014	2.085	2.054	2.055	2.044	2.208	2.088	2.162	2.105	2.079	2.041
Ti	0.000	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.002
Al total	0.014	0.010	0.015	0.009	0.020	0.018	0.024	0.051	0.028	0.020	0.062	0.179
Cr	0.001	0.002	0.000	0.002	0.001	0.002	0.000	0.010	0.001	0.001	0.033	0.028
Mg	2.624	2.691	2.584	2.687	2.607	2.623	2.255	2.506	2.392	2.452	2.464	2.341
Fe total	0.220	0.239	0.198	0.173	0.218	0.228	0.263	0.210	0.214	0.285	0.218	0.245
Mn	0.002	0.002	0.002	0.000	0.002	0.002	0.004	0.003	0.005	0.002	0.004	0.003
Ni	0.019	0.011	0.012	0.012	0.019	0.019	0.010	0.005	0.008	0.013	0.006	0.004
Ca	0.008	0.009	0.005	0.003	0.007	0.005	0.009	0.007	0.007	0.005	0.004	0.008
Na	0.000	0.002	0.004	0.001	0.003	0.002	0.003	0.000	0.005	0.001	0.000	0.000
K	0.000	0.002	0.004	0.001	0.001	0.003	0.006	0.003	0.004	0.001	0.002	0.003
Total	4.940	4.981	4.910	4.942	4.935	4.947	4.783	4.883	4.828	4.886	4.873	4.855
Mg#	0.923	0.919	0.929	0.939	0.923	0.920	0.896	0.923	0.918	0.896	0.919	0.905



N° sample	Cu 54	Cu 54	Cu 54	Cu 54	Cu 54	Cu 54	Cu 54	Cu 54	Cu 54	Cu 54	Cu 54	Cu 54 A
Mineral	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine	Serpentine
	After olivine	After olivine	After olivine	After pyroxene	After pyroxene	After pyroxene	After pyroxene	After pyroxene	After pyroxene	After pyroxene	After pyroxene	After pyroxene
N° analyse	# 64	# 65	# 67	# 61	# 62	# 63	# 66	# 38	# 39	# 44	# 47	# 71
Laboratory	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	M. (24/10/06)
SiO2	43.699	43.443	43.523	42.928	42.514	43.524	43.533	43.063	41.410	40.882	40.350	43.524
TiO2	0.019	0.002	0.027	0.025	0.023	0.025	0.011	0.029	0.002	0.081	0.000	0.006
Al2O3	0.788	1.021	1.167	1.758	1.662	1.188	1.284	1.750	2.106	1.517	1.278	1.377
Cr2O3	0.188	0.200	0.156	0.559	0.900	0.270	0.219	0.247	0.211	0.446	0.289	0.173
MgO	35.642	35.215	34.824	34.572	34.910	35.165	35.085	36.965	35.603	34.800	37.342	34.299
FeO	5.816	6.519	6.286	6.969	6.584	6.193	6.503	7.091	6.621	6.503	6.513	7.002
MnO	0.060	0.122	0.102	0.129	0.108	0.090	0.102	0.182	0.166	0.033	0.110	0.086
NiO	0.119	0.129	0.164	0.135	0.179	0.174	0.175	0.170	0.112	0.188	0.071	0.135
CaO	0.011	0.010	0.004	0.003	0.005	0.001	0.009	0.028	0.009	0.121	0.008	0.016
Na2O	-0.011	0.019	0.010	0.008	-0.009	0.004	0.009	0.005	0.007	0.021	0.018	0.005
K2O	0.004	0.002	0.003	-0.001	0.004	0.006	0.007	0.024	0.021	0.017	0.000	-0.002
L.O.I.	13.654	13.320	13.735	12.915	13.111	13.361	13.063	10.446	13.730	15.392	14.021	13.379
Total	86.346	86.680	86.265	87.085	86.889	86.639	86.937	89.554	86.270	84.608	85.979	86.621
Si	2.078	2.067	2.076	2.041	2.027	2.068	2.065	1.997	1.990	2.005	1.954	2.074
Ti	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.003	0.000	0.000
Al total	0.044	0.057	0.066	0.099	0.093	0.067	0.072	0.096	0.119	0.088	0.073	0.077
Cr	0.007	0.008	0.006	0.021	0.034	0.010	0.008	0.009	0.008	0.017	0.011	0.007
Mg	2.526	2.497	2.476	2.449	2.480	2.490	2.480	2.555	2.550	2.543	2.694	2.436
Fe total	0.231	0.259	0.251	0.277	0.263	0.246	0.258	0.275	0.266	0.267	0.264	0.279
Mn	0.002	0.005	0.004	0.005	0.004	0.004	0.004	0.007	0.007	0.001	0.005	0.003
Ni	0.005	0.005	0.006	0.005	0.007	0.007	0.007	0.006	0.004	0.007	0.003	0.005
Ca	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.006	0.000	0.001
Na	-0.001	0.002	0.001	0.001	-0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.002	0.002	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000
Total	4.895	4.901	4.887	4.899	4.908	4.893	4.896	4.950	4.947	4.941	5.005	4.884
Mo#	0.916	0.906	0.908	0.898	0.904	0.910	0.906	0.903	0.906	0.905	0.911	0.897

N° sample	Cu 54 A	Cu 54 A	Cu 54 A	Cu 54 A	Cu 54 A	Cu 54 A	Cu 54 A	Cu 54 A	Cu 54 A	Cu 54 A	Cu 54 A	Cu 54 A	Cu 55 A
Mineral	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After olivine
N° analyse	# 80	# 83	# 74	# 75	# 76	# 78	# 79	# 81	# 82	# 84	# 85	# 85	(3) #30
Laboratory	M. (2410/06)	M. (2410/06)	M. (2410/06)	M. (2410/06)	M. (2410/06)	M. (2410/06)	M. (2410/06)	M. (2410/06)	M. (2410/06)	M. (2410/06)	M. (2410/06)	M. (2410/06)	C.F. (01/12/07)
SiO2	44.877	44.024	42.927	43.947	44.267	42.728	43.758	44.258	44.382	43.427	43.505	43.505	41.725
TiO2	0.015	0.015	-0.001	0.005	0.013	-0.007	0.011	0.018	0.019	0.013	0.020	0.020	0.063
Al2O3	0.642	0.687	1.542	1.399	1.371	2.001	1.715	0.938	1.214	1.836	0.922	0.922	1.593
Cr2O3	0.241	0.197	0.255	0.422	0.314	0.458	0.262	0.207	0.248	0.476	0.279	0.279	0.053
MgO	35.018	35.358	33.338	34.285	34.893	30.619	33.557	34.691	35.514	32.034	34.810	34.810	39.666
FeO	5.574	5.668	7.651	6.568	6.189	8.204	7.239	6.350	5.424	7.894	6.115	6.115	3.443
MnO	0.075	0.086	0.135	0.088	0.072	0.151	0.136	0.106	0.074	0.135	0.086	0.086	0.000
NiO	0.132	0.100	0.153	0.145	0.111	0.315	0.194	0.198	0.097	0.202	0.103	0.103	0.022
CaO	0.007	0.008	0.042	0.010	0.015	0.103	0.020	0.020	0.010	0.043	0.001	0.001	0.140
Na2O	-0.008	-0.023	0.005	-0.007	-0.005	-0.002	0.000	-0.005	-0.001	-0.003	-0.005	-0.005	0.026
K2O	0.001	-0.001	0.003	0.003	0.001	0.007	-0.001	-0.002	0.001	0.005	0.007	0.007	0.037
L.O.I.	13.417	13.857	13.949	13.129	12.754	15.414	13.111	13.215	13.018	13.936	14.152	14.152	13.226
Total	86.583	86.143	86.051	86.871	87.246	84.586	86.889	86.785	86.982	86.064	85.848	85.848	86.774
Si	2.119	2.095	2.069	2.083	2.084	2.099	2.080	2.097	2.087	2.091	2.084	2.084	1.965
Ti	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.002
Al total	0.036	0.039	0.088	0.078	0.076	0.116	0.096	0.052	0.067	0.104	0.052	0.052	0.088
Cr	0.009	0.007	0.010	0.016	0.012	0.018	0.010	0.008	0.009	0.018	0.011	0.011	0.002
Mg	2.465	2.508	2.394	2.422	2.448	2.241	2.378	2.450	2.489	2.299	2.485	2.485	2.784
Fe total	0.220	0.226	0.308	0.260	0.244	0.337	0.288	0.252	0.213	0.318	0.245	0.245	0.136
Mn	0.003	0.003	0.006	0.004	0.003	0.006	0.005	0.004	0.003	0.005	0.004	0.004	0.000
Ni	0.005	0.004	0.006	0.006	0.004	0.012	0.007	0.008	0.004	0.008	0.004	0.004	0.001
Ca	0.000	0.000	0.002	0.001	0.001	0.005	0.001	0.001	0.001	0.002	0.000	0.000	0.007
Na	-0.001	-0.002	0.000	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
Total	4.857	4.880	4.883	4.869	4.871	4.835	4.866	4.872	4.874	4.847	4.884	4.884	4.990
Mq#	0.918	0.917	0.886	0.903	0.909	0.869	0.892	0.907	0.921	0.879	0.910	0.910	0.954

N° sample	Cu 55 A	Cu 55 A	Cu 56	Cu 56	Cu 56	Cu 56	Cu 56	Cu 56	Cu 56	Cu 56	Cu 56	Cu 56	Cu 56
Mineral	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After olivine	Serpentine After olivine	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene
N° analyse	(3) #38	(3) #41	#51	#4	#47	#48	#50	#52	#54	#58	#5	#6	
Laboratory	C.F. (01/12/07)	C.F. (01/12/07)	M. (23/10/06)	C.F. (18/10/07)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	
SiO <sub>2</sub>	41.667	41.361	43.301	43.905	42.019	42.031	42.510	42.723	44.147	42.754	42.089	41.496	
TiO <sub>2</sub>	0.072	0.067	0.021	0.000	0.030	0.061	0.016	0.028	0.024	0.026	0.021	0.018	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.090	2.037	1.281	0.851	2.918	3.396	1.711	1.486	1.460	1.610	1.430	1.566	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.500	0.041	0.057	0.000	0.649	0.683	0.052	0.057	0.015	0.028	0.051	0.018	
MgO	38.303	39.389	37.385	35.333	34.386	35.282	36.661	36.943	37.949	36.817	38.807	39.754	
FeO	3.066	3.183	3.182	4.602	3.664	3.610	3.283	3.229	3.194	3.299	3.116	3.271	
MnO	0.092	0.040	0.022	0.117	0.044	0.032	0.053	0.037	0.029	0.035	0.026	0.000	
NiO	0.053	0.000	0.129	0.513	0.209	0.195	0.326	0.149	0.176	0.137	0.072	0.069	
CaO	0.104	0.070	0.041	0.104	0.083	0.075	0.064	0.041	0.044	0.056	0.055	0.036	
Na <sub>2</sub> O	0.009	0.020	0.008	0.004	-0.008	0.002	0.012	0.003	-0.006	0.012	0.017	0.000	
K <sub>2</sub> O	0.000	0.024	0.005	0.000	0.002	0.004	0.004	0.004	0.006	0.004	0.013	0.012	
L.O.I.	14.038	13.762	14.570	14.572	15.997	14.631	15.308	15.300	12.957	15.223	14.304	13.761	
Total	85.962	86.238	85.430	85.428	84.003	85.369	84.692	84.700	87.043	84.777	85.696	86.239	
Si	1.976	1.957	2.055	2.099	2.034	2.004	2.039	2.046	2.055	2.046	1.999	1.964	
Ti	0.003	0.002	0.001	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	
Al total	0.117	0.114	0.072	0.048	0.166	0.191	0.097	0.084	0.080	0.091	0.080	0.087	
Cr	0.019	0.002	0.002	0.000	0.025	0.026	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	
Mg	2.707	2.777	2.644	2.517	2.481	2.507	2.621	2.637	2.633	2.626	2.747	2.804	
Fe total	0.122	0.126	0.126	0.184	0.148	0.144	0.132	0.129	0.124	0.132	0.124	0.129	
Mn	0.004	0.002	0.001	0.005	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	
Ni	0.002	0.000	0.005	0.020	0.008	0.007	0.013	0.006	0.007	0.005	0.003	0.003	
Ca	0.005	0.004	0.002	0.005	0.004	0.004	0.003	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	
Na	0.001	0.002	0.001	0.000	-0.001	0.000	0.001	0.000	-0.001	0.001	0.002	0.000	
K	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	
Total	4.954	4.985	4.908	4.878	4.869	4.886	4.911	4.910	4.904	4.908	4.961	4.992	
Mg#	0.957	0.957	0.954	0.932	0.944	0.946	0.952	0.953	0.955	0.952	0.957	0.956	

N° sample	Cu 56	Cu 56	Cu 56	Cu 56	Cu 56	Cu 56	Cu 56	Cu 56	Cu 56	Cu 56	Cu 56	Cu 56	Cu 65	Cu 65	Cu 65	Cu 65	Cu 65	Cu 65
Mineral	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene	Serpentine After pyroxene
N° analyse	#7	#8	#9	#10	#12	#13	#15	#1	#9	#10	#11	#12	C.F. (19/10/07)					
Laboratory	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	C.F. (19/10/07)
SiO2	41.113	42.011	44.047	41.995	41.982	41.934	42.230	41.210	41.981	41.912	40.616	41.404	C.F. (19/10/07)					
TiO2	0.037	0.050	0.046	0.089	0.020	0.035	0.011	0.000	0.000	0.020	0.000	0.004	C.F. (19/10/07)					
Al2O3	3.481	1.675	1.425	0.715	2.496	2.161	1.820	2.978	2.884	3.134	2.967	2.710	C.F. (19/10/07)					
Cr2O3	0.945	0.057	0.055	0.000	0.784	0.556	0.605	0.397	0.361	0.334	0.408	0.272	C.F. (19/10/07)					
MgO	36.977	39.464	35.396	35.232	35.773	37.155	37.562	33.571	33.204	33.254	33.228	32.851	C.F. (19/10/07)					
FeO	3.603	3.136	3.145	5.563	3.319	3.297	2.868	7.797	8.078	8.276	7.896	7.892	C.F. (19/10/07)					
MnO	0.074	0.071	0.051	0.087	0.065	0.056	0.042	0.137	0.134	0.119	0.104	0.126	C.F. (19/10/07)					
NiO	0.059	0.072	0.295	0.285	0.194	0.263	0.149	0.204	0.254	0.229	0.177	0.233	C.F. (19/10/07)					
CaO	0.057	0.027	0.036	0.157	0.072	0.056	0.062	0.065	0.036	0.045	0.013	0.085	C.F. (19/10/07)					
Na2O	0.016	0.018	0.016	0.031	0.105	0.009	0.006	0.000	0.000	0.003	0.022	0.027	C.F. (19/10/07)					
K2O	0.018	0.000	0.045	0.000	0.011	0.000	0.000	0.020	0.002	0.012	0.015	0.018	C.F. (19/10/07)					
L.O.I.	13.621	13.420	15.445	15.848	15.179	14.478	14.645	13.622	13.067	12.663	14.555	14.379	C.F. (19/10/07)					
Total	86.380	86.580	84.555	84.153	84.821	85.522	85.355	86.378	86.933	87.337	85.445	85.621	C.F. (19/10/07)					
Si	1.946	1.977	2.105	2.055	2.015	1.999	2.011	1.988	2.012	2.001	1.983	2.014	C.F. (19/10/07)					
Ti	0.001	0.002	0.002	0.003	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	C.F. (19/10/07)					
Al total	0.194	0.093	0.080	0.041	0.141	0.121	0.102	0.169	0.163	0.176	0.171	0.155	C.F. (19/10/07)					
Cr	0.035	0.002	0.002	0.000	0.030	0.021	0.023	0.015	0.014	0.013	0.016	0.010	C.F. (19/10/07)					
Mg	2.609	2.768	2.521	2.569	2.559	2.639	2.665	2.414	2.371	2.366	2.418	2.381	C.F. (19/10/07)					
Fe total	0.143	0.123	0.126	0.228	0.133	0.131	0.114	0.315	0.324	0.330	0.322	0.321	C.F. (19/10/07)					
Mn	0.003	0.003	0.002	0.004	0.003	0.002	0.002	0.006	0.005	0.005	0.004	0.005	C.F. (19/10/07)					
Ni	0.002	0.003	0.011	0.011	0.008	0.010	0.006	0.008	0.010	0.009	0.007	0.009	C.F. (19/10/07)					
Ca	0.003	0.001	0.002	0.008	0.004	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.001	0.004	C.F. (19/10/07)					
Na	0.001	0.002	0.001	0.003	0.010	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.002	0.003	C.F. (19/10/07)					
K	0.001	0.000	0.003	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	C.F. (19/10/07)					
Total	4.939	4.974	4.855	4.923	4.904	4.929	4.927	4.920	4.900	4.904	4.925	4.905	C.F. (19/10/07)					
Mo#	0.948	0.957	0.953	0.919	0.951	0.953	0.959	0.885	0.880	0.877	0.882	0.881	C.F. (19/10/07)					



N° sample	CH 98 B	CH 98 B	CH 98 B	CH 98 B	CH 98 B	CH 98 B	CH 98 B	CH 98 B	CH 98 B	RD 51	RD 51	RD 51	RD 51
Mineral	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine
N° analyse Laboratory	# 1 M. (23/10/06)	# 3 M. (23/10/06)	# 4 M. (23/10/06)	# 11 M. (23/10/06)	# 13 M. (23/10/06)	# 14 M. (23/10/06)	# 15 M. (23/10/06)	# 18 M. (23/10/06)	(3) #48 C.F. (01/12/06)	(3) #49 C.F. (01/12/06)	(3) #60 C.F. (01/12/06)	(3) #63 C.F. (01/12/06)	
SiO2	41.912	42.025	41.988	40.915	41.964	42.017	41.953	41.854	38.847	38.813	39.089	39.297	
TiO2	0.003	-0.004	0.023	0.025	0.005	0.026	-0.002	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	
Al2O3	-0.005	0.005	0.017	0.179	-0.017	-0.016	0.020	0.003	0.000	0.000	0.025	0.011	
Cr2O3	-0.003	0.013	0.025	0.062	0.035	0.023	0.034	0.036	0.000	0.032	0.050	0.000	
MgO	52.463	52.704	53.430	53.056	52.662	52.652	52.764	52.720	41.337	41.379	40.777	41.369	
FeO	3.726	3.964	3.363	3.100	3.856	3.940	3.453	4.047	19.664	20.032	19.823	19.898	
MnO	0.210	0.293	0.145	0.137	0.244	0.252	0.157	0.345	0.182	0.207	0.231	0.241	
NiO	0.337	0.331	0.310	0.347	0.335	0.309	0.342	0.363	0.075	0.045	0.047	0.060	
CaO	0.006	0.004	0.006	0.011	-0.001	-0.005	-0.002	-0.003	0.017	0.000	0.000	0.003	
Na2O	0.013	0.011	0.010	0.004	0.011	-0.008	0.001	0.003	0.031	0.001	0.000	0.000	
K2O	0.003	0.000	0.000	0.007	-0.003	0.004	0.009	-0.007	0.043	0.000	0.028	0.017	
Total	98.670	99.351	99.316	97.842	99.112	99.223	98.732	99.380	100.205	100.517	100.078	100.903	
Si	1.012	1.010	1.006	0.996	1.010	1.011	1.011	1.007	0.996	0.993	1.003	1.000	
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Al total	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	
Cr	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	
Mg	1.889	1.887	1.908	1.925	1.890	1.888	1.896	1.890	1.579	1.578	1.559	1.569	
Fe total	0.075	0.080	0.067	0.063	0.078	0.079	0.070	0.081	0.422	0.429	0.425	0.424	
Mn	0.004	0.006	0.003	0.003	0.005	0.005	0.003	0.007	0.004	0.004	0.005	0.005	
Ni	0.007	0.006	0.006	0.007	0.006	0.006	0.007	0.007	0.002	0.001	0.001	0.001	
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Na	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	
Total	2.988	2.990	2.993	3.001	2.990	2.989	2.988	2.993	3.006	3.006	2.997	3.000	
Mg#	0.962	0.960	0.966	0.968	0.961	0.960	0.965	0.959	0.789	0.786	0.786	0.787	
	Fo 96	Fo 96	Fo 97	Fo 97	Fo 96	Fo 96	Fo 96	Fo 96	Fo 79	Fo 79	Fo 79	Fo 79	

N° sample	RD 51	RD 51	RD 51	RD 57	RD 57	RD 57	RD 57	RD 57	RD 57	RD 59	RD 59	RD 59
Mineral	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine
N° analyse Laboratory	(3) #64 C.F. (01/12/06)	(3) #69 C.F. (01/12/06)	(3) #70 C.F. (01/12/06)	#53 M. (24/10/06)	#54 M. (24/10/06)	#57 M. (24/10/06)	#58 M. (24/10/06)	#61 M. (24/10/06)	#62 M. (24/10/06)	#38 M. (24/10/06)	#39 M. (24/10/06)	#44 M. (24/10/06)
SiO <sub>2</sub>	39.042	39.070	39.087	39.564	39.699	39.797	39.688	39.349	39.520	39.725	39.457	39.992
TiO <sub>2</sub>	0.000	0.058	0.000	0.017	-0.017	0.007	0.001	-0.019	-0.006	-0.013	-0.001	-0.004
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.000	0.030	0.000	0.010	0.003	-0.006	-0.011	0.001	-0.007	-0.002	0.003	0.015
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.000	0.009	0.000	0.008	0.000	0.019	0.008	-0.024	0.009	0.013	0.004	0.014
MgO	40.406	40.805	40.684	42.420	42.140	42.749	42.877	42.345	42.295	43.108	42.757	42.649
FeO	20.598	20.324	20.181	17.203	17.559	16.612	16.366	17.379	17.152	16.647	16.684	16.471
MnO	0.285	0.291	0.238	0.241	0.299	0.247	0.258	0.271	0.267	0.270	0.270	0.293
NiO	0.051	0.062	0.065	0.085	0.087	0.099	0.087	0.102	0.109	0.110	0.100	0.135
CaO	0.003	0.000	0.029	0.006	0.014	0.016	0.014	0.016	0.006	0.004	0.015	0.009
Na <sub>2</sub> O	0.051	0.000	0.005	0.016	0.001	0.004	-0.005	0.016	0.005	0.001	0.003	0.000
K <sub>2</sub> O	0.016	0.027	0.016	-0.001	0.011	0.004	0.007	0.009	0.002	0.006	0.008	0.005
Total	100.459	100.683	100.313	99.571	99.813	99.554	99.306	99.488	99.366	99.885	99.301	99.581
Si	1.002	0.999	1.002	1.007	1.010	1.011	1.009	1.005	1.009	1.006	1.006	1.014
Ti	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al total	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	1.545	1.555	1.555	1.610	1.598	1.618	1.625	1.612	1.609	1.627	1.624	1.612
Fe total	0.442	0.435	0.433	0.366	0.374	0.353	0.348	0.371	0.366	0.353	0.356	0.349
Mn	0.006	0.006	0.005	0.005	0.006	0.005	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
Ni	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003
Ca	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.003	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	3.000	3.000	2.998	2.992	2.990	2.989	2.991	2.996	2.992	2.994	2.994	2.986
Mg#	0.778	0.782	0.782	0.815	0.810	0.821	0.824	0.813	0.815	0.822	0.820	0.822
	Fo78	Fo78	Fo78	Fo81	Fo81	Fo82	Fo82	Fo81	Fo81	Fo82	Fo82	Fo82



N° sample	RD 59	RD 59	RD 59	RD 59	RD 94	RD 94	RD 36A	RD 36A	RD 51	RD 51	RD 57	RD 57
Mineral	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Pyroxène Enstatite	Pyroxène Enstatite	Pyroxène Diopside	Pyroxène Diopside	Pyroxène Diopside	Pyroxène Diopside
N° analyse Laboratory	# 45 M. (24/10/06)	# 47 M. (24/10/06)	# 50 M. (24/10/06)	# 51 M. (24/10/06)	# 4 M. (24/10/06)	# 6 M. (24/10/06)	# 50 C.F. (19/10/07)	# 51 C.F. (19/10/07)	(3) #50 C.F. (01/12/06)	(3) #57 C.F. (01/12/06)	# 65 M. (24/10/06)	# 66 M. (24/10/06)
SiO <sub>2</sub>	39.864	39.854	39.521	39.825	40.784	40.533	56.147	57.471	53.645	53.814	52.237	52.376
TiO <sub>2</sub>	0.021	0.016	0.012	0.005	0.006	0.014	0.000	0.022	0.032	0.077	0.167	0.226
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.007	0.015	0.020	0.000	0.016	-0.007	1.767	1.795	1.564	1.071	2.461	2.993
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.008	0.001	0.020	0.022	0.007	-0.003	0.628	0.293	0.143	0.000	0.643	0.489
MgO	42.538	42.799	42.122	42.008	48.361	48.517	33.579	33.641	16.266	16.821	15.825	15.914
FeO	16.676	16.630	16.607	16.598	9.307	9.264	7.114	6.820	3.679	3.670	3.457	3.194
MnO	0.251	0.251	0.259	0.269	0.127	0.117	0.120	0.199	0.136	0.128	0.111	0.112
NiO	0.130	0.099	0.091	0.097	0.486	0.474	0.047	0.046	0.009	0.010	0.000	-0.008
CaO	0.004	0.004	0.003	0.005	0.013	0.012	0.202	0.371	24.624	24.374	24.241	24.286
Na <sub>2</sub> O	-0.002	-0.009	-0.001	0.009	0.004	-0.008	0.000	0.032	0.049	0.066	0.132	0.127
K <sub>2</sub> O	0.006	0.009	-0.001	0.002	0.001	0.010	0.000	0.000	0.000	0.004	0.008	0.006
Total	99.504	99.677	98.655	98.839	99.111	98.942	99.604	100.690	100.151	100.040	99.281	99.722
Si	1.013	1.011	1.013	1.018	1.007	1.003	1.953	1.971	1.961	1.968	1.929	1.921
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.005	0.006
Al total	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.072	0.073	0.067	0.046	0.107	0.129
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017	0.008	0.004	0.000	0.019	0.014
Mg	1.611	1.617	1.609	1.600	1.780	1.790	1.741	1.719	0.886	0.917	0.871	0.870
Fe total	0.354	0.353	0.356	0.355	0.192	0.192	0.207	0.196	0.112	0.112	0.107	0.098
Mn	0.005	0.005	0.006	0.006	0.003	0.002	0.004	0.006	0.004	0.004	0.003	0.003
Ni	0.003	0.002	0.002	0.002	0.010	0.009	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.014	0.964	0.955	0.959	0.954
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.003	0.005	0.009	0.009
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	2.987	2.989	2.986	2.982	2.993	2.997	4.002	3.989	4.004	4.009	4.009	4.006
Mg#	0.820 Fo 82	0.821 Fo 82	0.819 Fo 82	0.819 Fo 82	0.903 Fo 90	0.903 Fo 90	0.894	0.898	0.887	0.891	0.891	0.899

N° sample	RD 57	RD 57	RD 57	RD 57	RD 57	RD 94	Cu 55 A	Cu 55 A	Cu 55 A	Cu 55 A	Cu 55 A	Cu 55 A
Mineral	Pyroxène Diopside	Pyroxène Diopside	Pyroxène Diopside	Pyroxène Diopside	Pyroxène Diopside	Pyroxène Enstatite	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine
N° analyse Laboratory	# 68 M. (24/10/06)	# 69 M. (24/10/06)	# 70 M. (24/10/06)	# 75 C.F. (19/10/07)	# 1 M. (24/10/06)	(3) #26 C.F. (01/12/06)	(3) #29 C.F. (01/12/06)	(3) #31 C.F. (01/12/06)	(3) #35 C.F. (01/12/06)	(3) #36 C.F. (01/12/06)	(3) #39 C.F. (01/12/06)	(3) #42 C.F. (01/12/06)
SiO <sub>2</sub>	52.559	52.428	52.240	55.386	57.482	40.700	41.098	40.644	40.969	40.884	40.694	41.040
TiO <sub>2</sub>	0.125	0.160	0.237	0.000	0.027	0.027	0.000	0.000	0.013	0.000	0.005	0.023
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.605	2.486	3.008	0.565	0.953	0.000	0.000	0.019	0.011	0.002	0.000	0.000
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.349	0.642	0.653	0.000	0.121	0.000	0.018	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000
MgO	16.204	15.751	15.709	16.900	34.021	49.351	49.293	49.271	49.137	48.862	49.240	49.150
FeO	3.552	3.884	3.864	2.214	6.348	9.380	9.201	9.165	9.381	9.652	9.189	9.919
MnO	0.096	0.092	0.105	0.079	0.147	0.141	0.142	0.137	0.121	0.161	0.110	0.120
NiO	0.027	-0.001	0.015	0.004	0.077	0.384	0.322	0.330	0.347	0.336	0.342	0.332
CaO	24.975	24.113	23.728	25.116	0.204	0.000	0.008	0.029	0.018	0.046	0.001	0.038
Na <sub>2</sub> O	0.110	0.116	0.195	0.196	0.018	0.013	0.000	0.008	0.008	0.000	0.000	0.000
K <sub>2</sub> O	0.013	0.015	0.002	0.000	-0.001	0.000	0.001	0.000	0.024	0.008	0.013	0.014
Total	99.614	99.687	99.755	100.459	99.397	100.004	100.091	99.625	100.039	99.961	99.603	100.645
Si	1.939	1.930	1.920	2.002	1.991	0.997	1.004	0.998	1.002	1.003	1.000	1.000
Ti	0.003	0.004	0.007	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al total	0.070	0.108	0.130	0.024	0.039	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.010	0.019	0.019	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.891	0.864	0.860	0.910	1.756	1.802	1.794	1.804	1.792	1.786	1.803	1.786
Fe total	0.110	0.120	0.119	0.067	0.184	0.192	0.188	0.188	0.192	0.198	0.189	0.202
Mn	0.003	0.003	0.003	0.002	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002
Ni	0.001	0.000	0.000	0.000	0.002	0.008	0.006	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007
Ca	0.987	0.951	0.934	0.973	0.008	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001
Na	0.008	0.008	0.014	0.014	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Total	4.022	4.007	4.006	3.993	3.988	3.003	2.996	3.001	2.998	2.998	3.001	2.999
Mg#	0.890	0.878	0.879	0.932	0.905	0.904	0.905	0.905	0.903	0.900	0.905	0.898
						Fo90	Fo90	Fo90	Fo90	Fo90	Fo90	Fo90

N° sample	Cu 55 A	Cu 55 A	Cu 55 A	Cu 55 A	Cu 55 A	Cu 55 A
Mineral	Olivine	Pyroxène Enstatite	Pyroxène Enstatite	Pyroxène Enstatite	Pyroxène Enstatite	Pyroxène Diopside
N° analyse Laboratory	(3) #43 C.F. (01/12/06)	(3) #27 C.F. (01/12/06)	(3) #33 C.F. (01/12/06)	(3) #34 C.F. (01/12/06)	(3) #44 C.F. (01/12/06)	(3) #28 C.F. (01/12/06)
SiO <sub>2</sub>	40.544	54.755	54.556	55.320	54.800	51.463
TiO <sub>2</sub>	0.002	0.092	0.103	0.078	0.082	0.324
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.028	4.763	5.321	5.237	4.555	7.208
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.000	0.561	0.604	0.704	0.500	1.226
MgO	49.208	32.463	32.628	32.626	33.496	14.392
FeO	9.683	5.869	6.259	6.126	6.331	2.371
MnO	0.119	0.154	0.121	0.116	0.185	0.061
NiO	0.337	0.092	0.074	0.071	0.033	0.085
CaO	0.031	0.806	0.687	0.421	0.337	22.266
Na <sub>2</sub> O	0.003	0.031	0.000	0.009	0.027	1.209
K <sub>2</sub> O	0.008	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	99.972	99.605	100.359	100.717	100.353	100.610
Si	0.995	1.898	1.880	1.894	1.888	1.858
Ti	0.000	0.002	0.003	0.002	0.002	0.009
Al total	0.001	0.195	0.216	0.211	0.185	0.307
Cr	0.000	0.015	0.016	0.019	0.014	0.035
Mg	1.800	1.677	1.675	1.665	1.720	0.774
Fe total	0.199	0.170	0.180	0.175	0.182	0.072
Mn	0.002	0.005	0.004	0.003	0.005	0.002
Ni	0.007	0.003	0.002	0.002	0.001	0.002
Ca	0.001	0.030	0.025	0.015	0.012	0.861
Na	0.000	0.002	0.000	0.001	0.002	0.085
K	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	3.005	3.996	4.001	3.989	4.012	4.005
Mg#	0.901	0.908	0.903	0.905	0.904	0.915
Fo90						

N° sample	CH 98A	CH 98A	CH 98 B	CH 98A	CH 98 B	CH 432	CH 432	CH 432	CH 432	CH 432	CH 432	RD 8 B	RD 8 B
Mineral	Chromite	Chromite	Chromite	Magnetite	Magnetite	Magnetite	Magnetite	Magnetite	Magnetite	Magnetite	Magnetite	Chromite	Chromite
N° analyse Laboratory	#20 C.F. (18/10/07)	#22 C.F. (18/10/07)	# 10 M. (23/10/06)	#23 C.F. (18/10/07)	# 2 M. (23/10/06)	(1) #46 C.F. (30/11/06)	(1) #55 C.F. (30/11/06)	(1) #59 C.F. (30/11/06)	(1) #61 C.F. (30/11/06)	(1) #62 C.F. (30/11/06)	# 86 M. (24/10/06)	# 89 M. (24/10/06)	
SiO2	0.226	0.423	0.019	0.286	0.032	0.000	0.028	0.024	0.030	0.009	0.036	0.003	
TiO2	0.097	0.768	0.041	0.000	0.022	0.032	0.012	0.017	0.000	0.068	0.224	0.229	
Al2O3	0.381	0.007	8.949	0.030	0.023	0.025	0.028	0.077	0.036	0.000	26.305	25.236	
Cr2O3	22.706	23.281	55.940	0.546	0.105	3.157	0.396	0.174	0.284	4.664	34.390	35.653	
MgO	5.159	5.878	7.511	1.858	2.340	1.074	1.182	1.108	0.982	0.897	11.867	11.138	
FeO	61.292	59.526	23.476	87.598	88.346	88.177	89.338	89.989	90.979	87.958	25.025	25.161	
MnO	2.173	2.652	0.964	0.243	0.151	0.455	0.269	0.208	0.325	0.386	0.258	0.326	
NiO	0.675	0.715	0.084	0.881	0.810	0.604	0.550	0.545	0.547	0.526	0.139	0.116	
CaO	0.032	0.036	0.008	0.003	0.001	0.000	0.034	0.017	0.024	0.024	0.001	0.000	
Na2O	0.000	0.069	-0.026	0.000	0.023	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.043	-0.019	
K2O	0.021	0.018	-0.002	0.000	-0.001	0.004	0.000	0.037	0.030	0.000	0.000	-0.001	
Total	92.762	93.374	96.991	91.444	91.853	93.528	91.838	92.196	93.238	94.540	98.286	97.860	
Si	0.068	0.126	0.005	0.089	0.010	0.000	0.009	0.007	0.009	0.003	0.009	0.001	
Ti	0.022	0.173	0.008	0.000	0.005	0.007	0.003	0.004	0.000	0.016	0.042	0.043	
Al total	0.135	0.003	2.927	0.011	0.009	0.009	0.010	0.028	0.013	0.000	7.652	7.433	
Cr	5.418	5.505	12.274	0.135	0.026	0.765	0.097	0.043	0.069	1.120	6.711	7.045	
Mg	2.322	2.621	3.108	0.863	1.078	0.491	0.548	0.512	0.450	0.406	4.367	4.150	
Fe (II)	5.203	4.995	4.677	7.161	6.897	7.398	7.381	7.439	7.467	7.505	3.629	3.825	
Fe (III)	10.266	9.894	0.771	15.676	15.936	15.211	15.869	15.906	15.900	14.843	1.536	1.434	
Mn	0.556	0.672	0.226	0.064	0.040	0.118	0.071	0.055	0.085	0.099	0.054	0.069	
Ca	0.010	0.011	0.002	0.001	0.000	0.000	0.011	0.006	0.008	0.008	0.000	0.000	
Total	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	



N° sample	RD 8 B	RD 08E	RD 8E	RD 9A	RD 9A	RD 9A	RD 28	RD 28	RD 34 C	RD 36A	RD 36A	RD 51
Mineral	Magnetite	Chromite	Chromite	Chromite	Magnetite	Chromite	Ilmenite	Ilmenite	Chromite	Chromite	Bord Chromite	Spinel Al
N° analyse	# 96	#90	(2) #1	(2) #36	(2) #39	(2) #42	(2) #26	(2) #28	# 19	#53	#54	(3) #53
Laboratory	M. (24/10/06)	C.F. (19/10/07)	C.F. (30/11/06)	C.F. (30/11/06)	C.F. (30/11/06)	C.F. (30/11/06)	C.F. (30/11/06)	C.F. (30/11/06)	M. (24/10/06)	C.F. (19/10/07)	C.F. (19/10/07)	C.F. (01/12/06)
SiO <sub>2</sub>	0.442	0.029	0.011	0.000	1.108	0.000	0.000	0.026	0.048	0.040	16.992	0.000
TiO <sub>2</sub>	0.009	0.030	0.048	0.042	0.073	0.042	56.636	54.706	0.230	0.631	0.225	0.003
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.016	0.039	0.034	21.645	0.002	24.353	0.004	0.015	16.430	15.750	13.129	64.977
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.011	13.147	23.990	47.268	0.057	44.190	0.098	0.113	38.790	37.869	25.540	0.026
MgO	0.424	0.122	0.201	11.529	0.114	11.782	0.531	0.421	6.627	6.612	24.190	15.156
FeO	89.586	77.770	69.379	18.606	86.812	18.702	35.385	39.248	34.218	34.637	18.314	19.409
MnO	0.053	0.197	0.369	0.316	0.037	0.307	6.623	6.949	0.458	0.420	0.290	0.105
NiO	0.050	0.261	0.204	0.051	0.018	0.047	0.020	0.005	0.173	0.222	0.151	0.116
CaO	0.012	0.020	0.032	0.000	0.018	0.032	0.000	0.014	0.040	0.000	0.000	0.000
Na <sub>2</sub> O	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.069	0.000	0.061	-0.022	0.020	0.002	0.000
K <sub>2</sub> O	0.004	0.000	0.000	0.007	0.000	0.014	0.008	0.020	0.002	0.000	0.026	0.000
Total	90.596	91.615	94.271	99.467	88.242	99.542	99.306	101.579	97.013	96.201	98.859	99.798
Si	0.140	0.009	0.003	0.000	0.359	0.000	0.000	0.008	0.013	0.011	3.904	0.000
Ti	0.002	0.007	0.011	0.008	0.018	0.008	12.995	12.248	0.046	0.129	0.039	0.000
Al total	0.006	0.014	0.012	6.382	0.001	7.089	0.001	0.005	5.211	5.051	3.555	15.910
Cr	-0.003	3.287	5.857	9.350	0.015	8.629	0.024	0.027	8.254	8.147	4.640	0.004
Mg	0.200	0.058	0.093	4.300	0.055	4.339	0.242	0.187	2.659	2.683	8.287	4.695
Fe (II)	7.924	7.899	7.815	3.641	8.306	3.597	9.027	9.769	5.285	5.361	3.519	3.287
Fe (III)	15.713	12.666	10.101	0.252	15.231	0.266	0.000	0.000	2.416	2.521	0.000	0.085
Mn	0.014	0.053	0.097	0.067	0.010	0.064	1.711	1.752	0.104	0.097	0.056	0.018
Ca	0.004	0.007	0.011	0.000	0.006	0.008	0.000	0.004	0.011	0.000	0.000	0.000
Total	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24

N° sample	RD 51	RD 51	RD 57	RD 60	RD 60	RD 60	RD 60	RD 60	RD 60	RD 94	Cu 51	Cu 55 A
Mineral	Spinel Al	Spinel Al	Spinel	Chromite	Chromite	Chromite	Chromite	Magnetite	Magnetite	Chromite	Magnetite	Magnetite
N° analyse	(3) #56	(3) #57	# 67	(3) #92	(3) #96	(3) #98	(3) #93	(3) #100	(3) #103	# 11	(3) #73	(3) #24
Laboratory	C.F. (01/12/06)	C.F. (01/12/06)	M. (24/10/06)	C.F. (01/12/06)	C.F. (01/12/06)	C.F. (01/12/06)	C.F. (01/12/06)	C.F. (01/12/06)	C.F. (01/12/06)	M. (24/10/06)	C.F. (01/12/06)	C.F. (01/12/06)
SiO <sub>2</sub>	0.000	0.066	0.043	0.041	0.000	0.002	0.060	1.018	0.445	-0.005	11.432	0.004
TiO <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.048	0.107	0.143	0.123	0.000	0.058	0.000	0.157	0.000	0.063
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64.191	64.896	46.062	10.879	10.341	10.505	0.000	0.000	0.000	36.765	0.045	0.094
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.076	0.000	13.533	50.629	51.389	51.213	0.218	0.000	0.000	25.655	0.281	1.726
MgO	15.374	15.425	10.578	5.336	6.039	5.884	0.103	0.027	0.036	13.544	19.235	0.201
FeO	19.467	19.017	27.033	30.537	29.835	29.643	91.717	90.793	90.560	21.357	58.083	90.644
MnO	0.088	0.089	0.269	0.452	0.424	0.444	0.000	0.014	0.014	0.220	1.311	0.071
NiO	0.085	0.135	0.116	0.084	0.047	0.020	0.032	0.000	0.024	0.315	0.109	0.053
CaO	0.015	0.000	-0.021	0.000	0.041	0.000	0.000	0.017	0.021	-0.006	0.085	0.052
Na <sub>2</sub> O	0.019	0.020	-0.045	0.000	0.013	0.044	0.000	0.013	0.030	0.029	0.000	0.000
K <sub>2</sub> O	0.001	0.004	0.001	0.000	0.000	0.000	0.002	0.006	0.000	-0.004	0.008	0.011
Total	99.321	99.656	97.684	98.068	98.274	97.882	92.134	91.948	91.131	98.041	90.594	92.922
Si	0.000	0.014	0.010	0.011	0.000	0.001	0.019	0.317	0.140	-0.001	3.043	0.001
Ti	0.000	0.000	0.008	0.022	0.030	0.026	0.000	0.014	0.000	0.028	0.000	0.015
Al total	15.788	15.889	12.570	3.543	3.351	3.419	0.000	0.000	0.000	10.199	0.014	0.034
Cr	0.013	0.000	2.477	11.062	11.172	11.182	0.054	0.000	0.000	4.774	0.059	0.421
Mg	4.783	4.778	3.652	2.199	2.476	2.423	0.048	0.013	0.017	4.753	7.634	0.093
Fe (II)	3.198	3.220	4.319	5.729	5.443	5.500	7.971	8.309	8.112	3.231	3.090	7.888
Fe (III)	0.199	0.083	0.916	1.328	1.417	1.346	15.909	15.339	15.720	0.973	9.840	15.513
Mn	0.016	0.016	0.053	0.106	0.099	0.104	0.000	0.004	0.004	0.044	0.296	0.019
Ca	0.003	0.000	-0.005	0.000	0.012	0.000	0.000	0.006	0.007	-0.001	0.024	0.017
Total	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24



N° sample	Cu 55 A	Cu 55 A	Cu 56	Cu 56	Cu 56	Cu 56	Cu 63
Mineral	Chromite	Magnetite	Magnetite	Magnetite	Magnetite	Magnetite	Magnetite
N° analyse	(3) #45	(3) #37	#1	#2	#3	#11	#15
Laboratory	C.F. (01/12/06)	C.F. (01/12/06)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	C.F. (18/10/07)	C.F. (19/10/07)
SiO <sub>2</sub>	0.015	0.013	0.406	0.400	1.160	0.222	1.977
TiO <sub>2</sub>	0.148	0.445	0.437	0.413	0.241	0.210	0.000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.957	0.068	0.196	0.188	0.260	0.401	0.027
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.375	5.535	9.986	9.793	8.030	9.817	0.000
MgO	2.633	0.259	0.588	0.637	0.657	0.633	2.255
FeO	52.474	86.215	79.565	80.329	80.602	79.808	84.905
MnO	0.356	0.177	0.501	0.573	0.391	0.474	0.026
NiO	0.201	0.011	0.148	0.122	0.193	0.061	0.034
CaO	0.027	0.024	0.050	0.020	0.040	0.037	0.031
Na <sub>2</sub> O	0.000	0.005	0.029	0.000	0.020	0.000	0.031
K <sub>2</sub> O	0.000	0.000	0.000	0.020	0.035	0.003	0.010
Total	90.190	92.754	91.905	92.494	91.629	91.666	89.296
Si	0.004	0.004	0.127	0.124	0.363	0.070	0.621
Ti	0.033	0.104	0.103	0.096	0.057	0.049	0.000
Al total	4.885	0.025	0.072	0.069	0.096	0.148	0.010
Cr	4.784	1.356	2.469	2.404	1.985	2.428	0.000
Mg	1.166	0.120	0.274	0.295	0.306	0.295	1.056
Fe (II)	6.774	7.934	7.806	7.768	7.996	7.686	7.548
Fe (III)	6.257	14.404	13.000	13.087	13.080	13.187	14.748
Mn	0.090	0.046	0.133	0.151	0.104	0.126	0.007
Ca	0.009	0.008	0.017	0.007	0.013	0.012	0.010
Total	24	24	24	24	24	24	24

N° sample	RD 8E	RD 34 C	RD 94	RD 94	RD 94	RD 94	RD 94	RD 94	RD 94
Mineral	Talc	Talc	Talc	Talc	Talc	Talc	Talc	Chlorite	Chlorite
N° analyse	(2) #4	#27	#12	#13	#14	#72	#73	#77	#33
Laboratory	C.F. (30/11/06)	M. (23/10/06)	M. (24/10/06)	M. (24/10/06)	M. (24/10/06)	M. (24/10/06)	M. (24/10/06)	M. (24/10/06)	M. (24/10/06)
SiO <sub>2</sub>	61.079	62.813	56.628	56.830	56.855	60.288	60.739	53.389	32.276
TiO <sub>2</sub>	0.003	0.005	0.066	0.076	0.038	-0.009	-0.006	0.035	0.037
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.098	0.186	1.625	1.733	1.995	0.772	0.178	0.697	16.181
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.057	0.049	0.091	0.112	0.161	0.011	-0.001	0.181	1.802
MgO	28.559	29.076	33.929	33.786	33.869	26.914	27.763	30.572	31.061
FeO	2.336	1.144	6.408	6.207	6.409	4.675	4.258	5.629	2.777
MnO	0.004	0.019	0.144	0.125	0.155	0.021	0.026	0.062	0.016
NiO	0.225	0.217	0.109	0.096	0.090	0.266	0.168	0.218	0.212
CaO	0.153	0.013	0.201	0.204	0.192	0.104	0.084	0.053	0.001
Na <sub>2</sub> O	0.049	0.070	0.024	0.012	0.019	0.035	0.005	0.014	-0.001
K <sub>2</sub> O	0.087	0.009	-0.002	0.004	0.001	0.056	0.000	0.013	0.002
Total	92.656	93.601	99.225	99.184	99.784	93.143	93.220	90.865	84.819
Si			1.967	1.972	1.963	2.537	2.546	2.353	
Ti			0.002	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001	
Al total			0.067	0.071	0.081	0.038	0.009	0.036	
Cr			0.003	0.003	0.004	0.000	0.000	0.006	
Mg			1.757	1.747	1.743	1.688	1.735	2.008	
Fe total			0.186	0.180	0.185	0.165	0.149	0.207	
Mn			0.004	0.004	0.005	0.001	0.001	0.002	
Ni			0.003	0.003	0.003	0.009	0.006	0.008	
Ca			0.007	0.008	0.007	0.005	0.004	0.003	
Na			0.002	0.001	0.001	0.003	0.000	0.001	
K			0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.001	
Total			3.997	3.990	3.994	4.447	4.450	4.626	
Mg#			0.904	0.907	0.904	0.911	0.921	0.906	

N° sample	RD 94	Cu 55 A	Cu 55 A	Cu 55 A	Cu 55 A	Cu 56	Cu 56	Cu 62	Cu 62	Cu 62	Cu 62	Cu 62
Mineral	Chlorite	Chlorite	Chlorite	Chlorite	Chlorite	Chlorite	Chlorite	Chlorite	Chlorite	Chlorite	Chlorite	Chlorite
N° analyse	# 10	(3) #25	(3) #32	(3) #46	(3) #47	# 43	# 45	(3) #108	(3) #111	(3) #112	(3) #114	#61
Laboratory	M. (24/10/06)	C.F. (01/12/06)	C.F. (01/12/06)	C.F. (01/12/06)	C.F. (01/12/06)	M. (23/10/06)	M. (23/10/06)	C.F. (01/12/06)	C.F. (01/12/06)	C.F. (01/12/06)	C.F. (01/12/06)	C.F. (19/10/07)
SiO2	30.747	29.618	35.144	30.622	34.652	36.488	31.003	32.885	32.761	32.705	33.272	30.975
TiO2	0.065	0.000	0.000	0.038	0.000	0.028	0.015	0.033	0.000	0.000	0.023	0.020
Al2O3	19.308	22.322	12.056	18.558	12.882	12.351	19.436	14.639	14.229	14.626	14.365	12.992
Cr2O3	1.319	0.316	0.048	0.000	0.054	0.131	0.266	0.478	0.400	0.525	0.469	0.371
MgO	31.178	30.489	34.833	32.991	34.738	31.803	30.441	30.485	31.066	30.147	30.578	31.156
FeO	2.954	4.024	3.431	4.495	3.232	3.695	4.426	7.839	7.706	8.114	7.796	7.824
MnO	0.015	0.058	0.014	0.050	0.000	0.043	0.021	0.039	0.063	0.003	0.050	0.040
NiO	0.241	0.045	0.038	0.000	0.057	0.068	0.160	0.209	0.209	0.210	0.241	0.227
CaO	0.002	0.000	0.029	0.013	0.059	0.024	0.018	0.069	0.018	0.008	0.088	0.037
Na2O	0.024	0.070	0.015	0.016	0.020	0.022	0.012	0.008	0.000	0.008	0.000	0.008
K2O	-0.004	0.020	0.006	0.013	0.029	0.004	0.003	0.000	0.035	0.000	0.000	0.002
Total	85.853	86.969	85.622	86.803	85.730	84.657	85.800	86.493	86.353	97.977	86.889	83.650
Si												
Ti												
Al total												
Cr												
Mg												
Fe total												
Mn												
Ni												
Ca												
Na												
K												
Total												
Mg#												

N° sample	Cu 62	Cu 62	Cu 62	RD 57	RD 57	RD 62	RD 62	RD 62	RD 62	RD 62	Cu 62	Cu 62
Mineral	Chlorite	Chlorite	Chlorite	Amphibole Mg-hornblende	Amphibole Mg-hornblende	Amphibole Mg-hornblende	Amphibole Mg-hornblende	Amphibole Mg-hornblende	Amphibole Mg-hornblende	Amphibole Mg-hornblende	Amphibole Tremolite	Amphibole Tremolite
N° analyse Laboratory	#62 C.F. (19/10/07)	#68 C.F. (19/10/07)	#70 C.F. (19/10/07)	# 55 M. (24/10/06)	# 56 M. (24/10/06)	#71 C.F. (19/10/07)	#73 C.F. (19/10/07)	#76 C.F. (19/10/07)	#77 C.F. (19/10/07)	#81 C.F. (19/10/07)	(3) #106 C.F. (01/12/06)	(3) #107 C.F. (01/12/06)
SiO2	35.331	32.629	31.493	48.502	48.782	45.118	45.509	45.133	44.174	46.437	56.678	57.249
TiO2	0.000	0.010	0.027	0.228	0.253	0.246	0.231	0.226	0.168	0.253	0.035	0.042
Al2O3	15.167	13.558	13.384	9.853	9.098	13.353	12.900	12.639	13.779	12.868	0.758	0.775
Cr2O3	0.413	0.417	0.148	0.089	0.297	0.059	0.075	0.074	0.020	0.035	0.047	0.007
MgO	31.141	30.199	28.805	18.433	18.453	15.234	15.476	15.426	14.834	16.325	21.707	20.920
FeO	7.895	7.971	6.107	5.059	5.011	7.828	7.427	7.971	8.734	6.855	4.766	4.652
MnO	0.049	0.047	0.043	0.066	0.061	0.128	0.073	0.108	0.071	0.061	0.194	0.114
NiO	0.244	0.258	0.188	0.036	0.056	0.015	0.042	0.012	0.029	0.020	0.080	0.057
CaO	0.088	0.094	0.042	12.996	13.125	12.615	12.639	12.443	12.553	12.640	11.459	11.974
Na2O	0.005	0.000	0.024	1.701	1.687	1.198	1.082	1.285	1.363	1.335	1.403	1.015
K2O	0.018	0.000	0.005	0.068	0.067	0.566	0.704	0.448	0.774	0.455	0.152	0.147
Total	90.351	85.181	80.264	97.029	96.889	96.358	96.157	95.764	96.497	97.284	97.285	96.959
Si	6.844	6.917	6.485	6.844	6.917	6.485	6.553	6.518	6.378	6.566	7.826	7.971
Ti	0.024	0.027	0.027	0.024	0.027	0.027	0.025	0.025	0.018	0.027	0.004	0.004
Al total	1.639	1.520	1.520	1.639	1.520	2.262	2.189	2.151	2.345	2.144	0.123	0.127
Cr	0.010	0.033	0.033	0.010	0.033	0.007	0.009	0.008	0.002	0.004	0.005	0.001
Mg	3.878	3.901	3.901	3.878	3.901	3.264	3.322	3.321	3.193	3.441	4.469	4.342
Fe total	0.597	0.594	0.594	0.597	0.594	0.941	0.894	0.963	1.055	0.811	0.550	0.542
Mn	0.008	0.007	0.016	0.008	0.007	0.016	0.009	0.013	0.009	0.007	0.023	0.013
Ni	1.965	1.994	1.942	1.965	1.994	1.942	1.950	1.925	1.942	1.915	1.695	1.786
Ca	0.465	0.464	0.334	0.465	0.464	0.334	0.302	0.360	0.381	0.366	0.376	0.274
Na	0.012	0.012	0.104	0.012	0.012	0.104	0.129	0.082	0.143	0.082	0.027	0.026
K	15.442	15.469	15.380	15.442	15.469	15.380	15.381	15.368	15.466	15.363	15.098	15.086
Total												
Mg#												

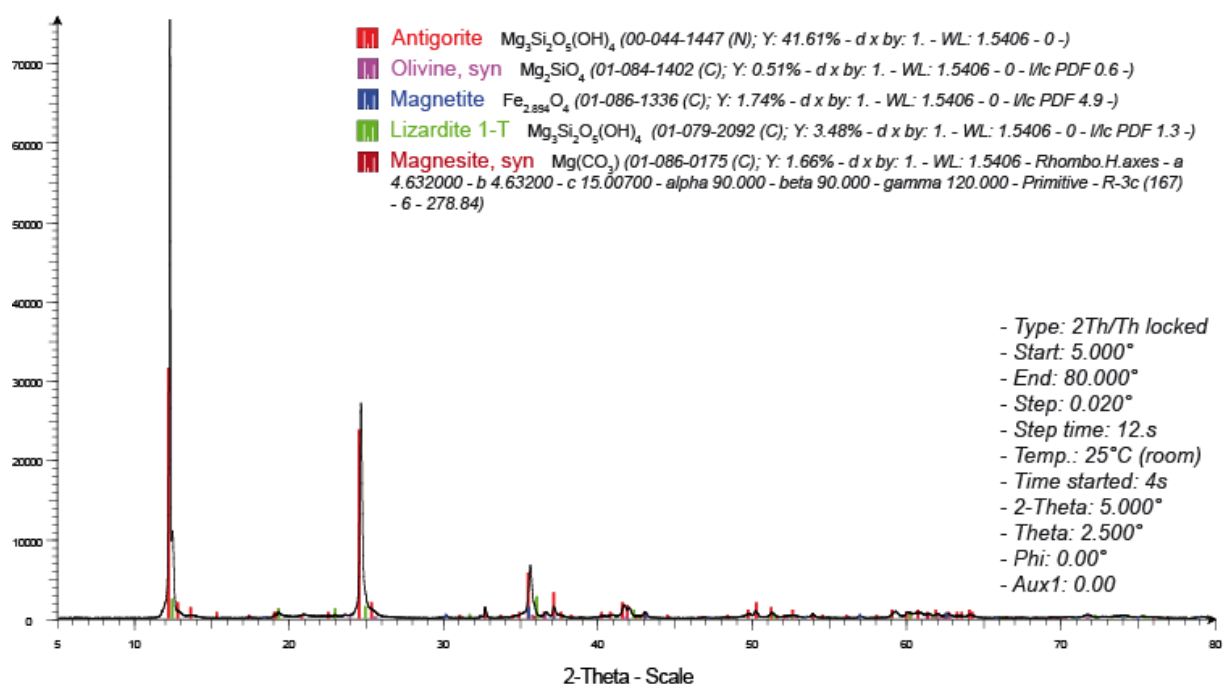
N° sample	Cu 62	Cu 62	Cu 62	Cu 62	Cu 62	Cu 62	Cu 62	Cu 62	Cu 62	Cu 62	RD 08E
Mineral	Amphibole Tremolite	Amphibole Tremolite	Amphibole Tremolite	Amphibole Tremolite	Amphibole Tremolite	Amphibole Tremolite	Amphibole Tremolite	Amphibole Tremolite	Amphibole Tremolite	Amphibole Tremolite	Brucite
N° analyse Laboratory	(3) #109 C.F. (01/12/06)	(3) #110 C.F. (01/12/06)	(3) #113 C.F. (01/12/06)	#59 C.F. (19/10/07)	#60 C.F. (19/10/07)	#64 C.F. (19/10/07)	#65 C.F. (19/10/07)	#66 C.F. (19/10/07)	#67 C.F. (19/10/07)	#69 C.F. (19/10/07)	#94 C.F. (19/10/07)
SiO <sub>2</sub>	56.415	57.731	57.609	57.867	56.939	57.175	57.909	57.659	57.511	56.931	0.015
TiO <sub>2</sub>	0.050	0.027	0.000	0.027	0.064	0.013	0.051	0.037	0.026	0.000	0.012
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.777	0.538	0.642	0.527	0.717	0.876	0.501	0.611	0.595	0.768	0.000
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.007	0.034	0.083	0.043	0.063	0.035	0.019	0.021	0.006	0.061	0.016
MgO	21.689	21.759	21.807	22.683	21.653	20.871	21.315	20.548	21.576	21.359	43.266
FeO	4.681	4.355	4.564	4.573	4.484	4.554	4.707	4.607	4.472	4.727	8.093
MnO	0.112	0.176	0.231	0.131	0.161	0.227	0.110	0.165	0.143	0.195	0.602
NiO	0.111	0.111	0.074	0.100	0.114	0.097	0.054	0.113	0.110	0.152	0.035
CaO	11.650	11.760	11.685	11.413	11.120	11.613	11.136	11.465	11.379	11.196	0.434
Na <sub>2</sub> O	1.286	1.076	1.205	1.021	1.332	1.126	1.060	1.144	1.013	1.298	0.000
K <sub>2</sub> O	0.187	0.057	0.071	0.094	0.064	0.154	0.085	0.114	0.097	0.135	0.013
Total	96.965	96.971	97.628	98.480	96.711	96.741	96.946	96.483	96.926	96.822	52.487
Si	7.826	7.930	7.887	7.812	7.871	7.961	7.978	8.056	7.932	7.886	
Ti	0.005	0.003	0.000	0.003	0.007	0.001	0.005	0.004	0.003	0.000	
Al total	0.127	0.087	0.104	0.084	0.117	0.144	0.081	0.101	0.097	0.125	
Cr	0.001	0.004	0.009	0.005	0.007	0.004	0.002	0.002	0.001	0.007	
Mg	4.485	4.456	4.451	4.565	4.462	4.333	4.378	4.280	4.436	4.411	
Fe total	0.543	0.500	0.522	0.516	0.518	0.530	0.542	0.538	0.516	0.548	
Mn	0.013	0.020	0.027	0.015	0.019	0.027	0.013	0.020	0.017	0.023	
Ni											
Ca	1.731	1.731	1.714	1.651	1.647	1.732	1.644	1.716	1.681	1.662	
Na	0.346	0.287	0.320	0.267	0.357	0.304	0.283	0.310	0.271	0.349	
K	0.033	0.010	0.012	0.016	0.011	0.027	0.015	0.020	0.017	0.024	
Total	15.110	15.027	15.046	14.934	15.015	15.064	14.942	15.046	14.969	15.034	
Mg#											

# ANNEXE III

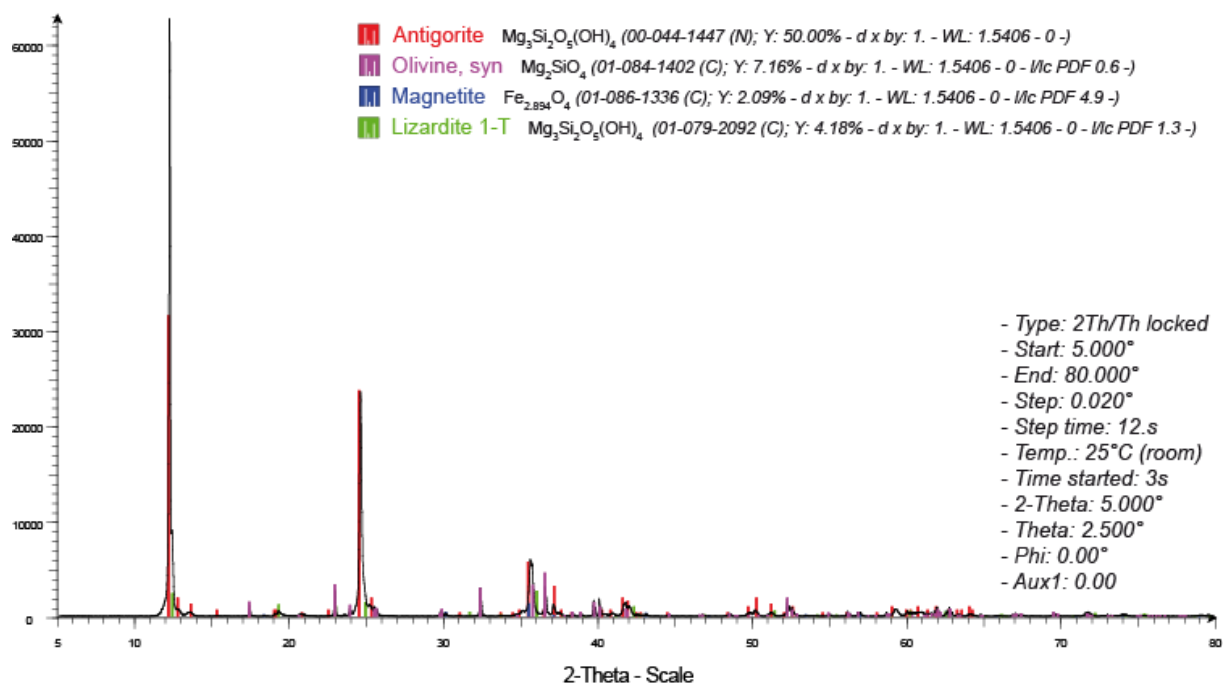
## Diffraction Rayons X



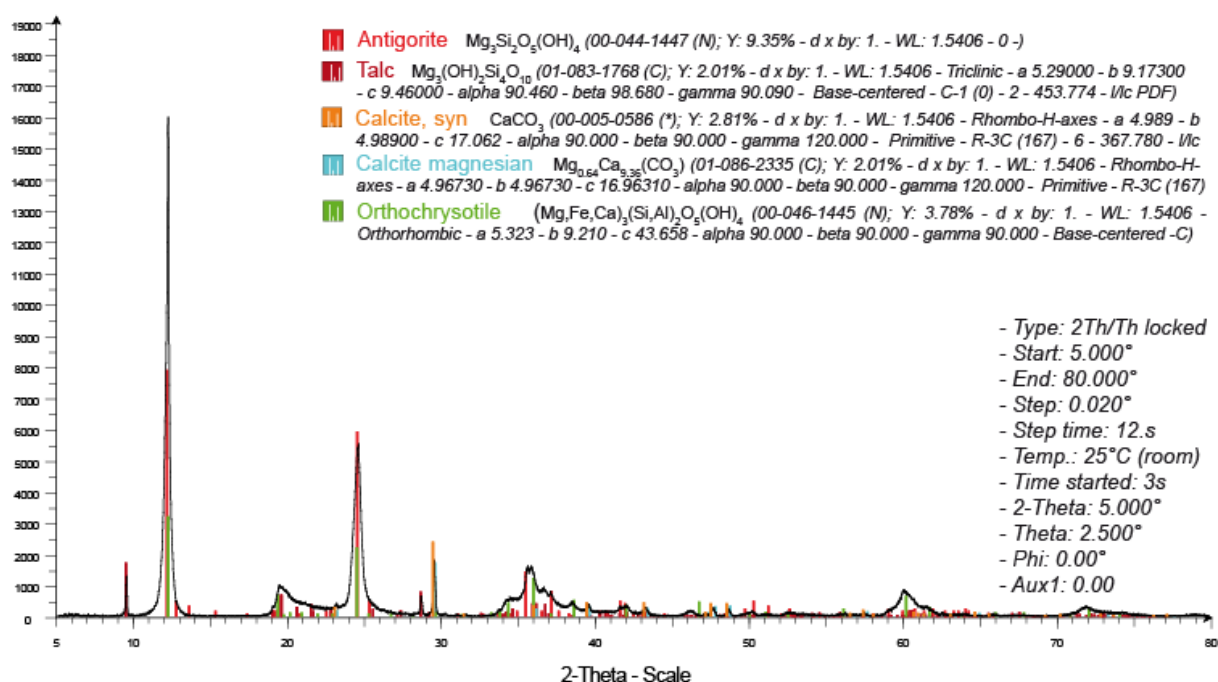
## CH 98A



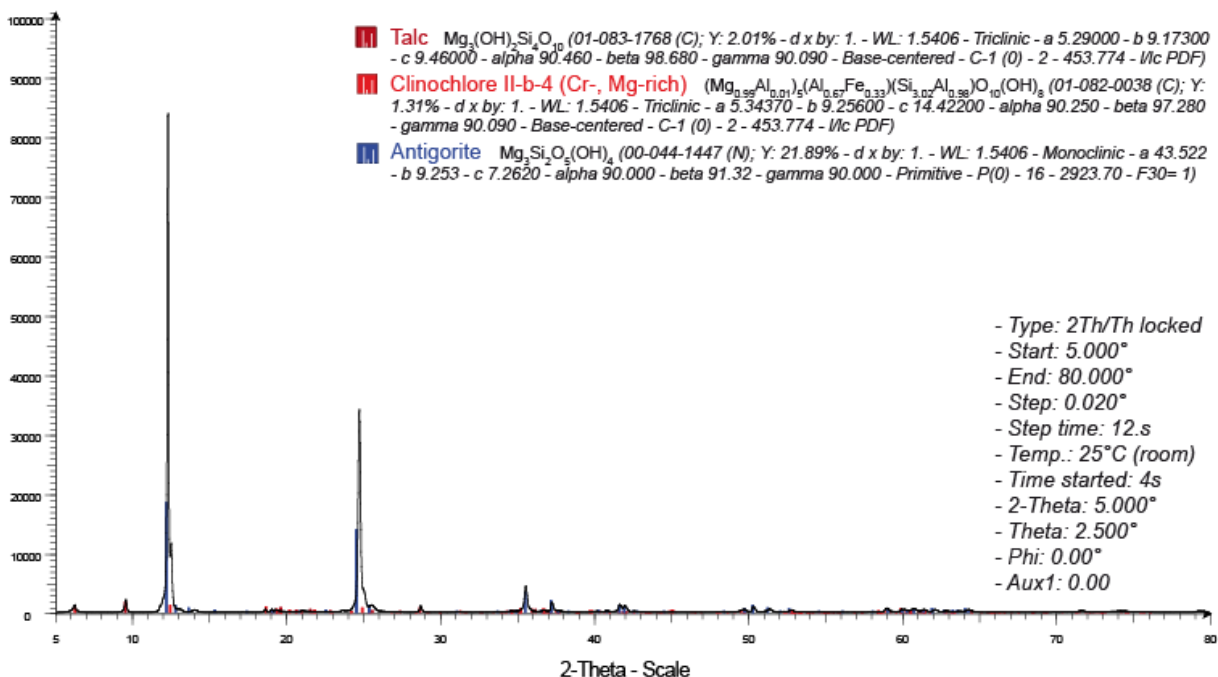
## CH 98B



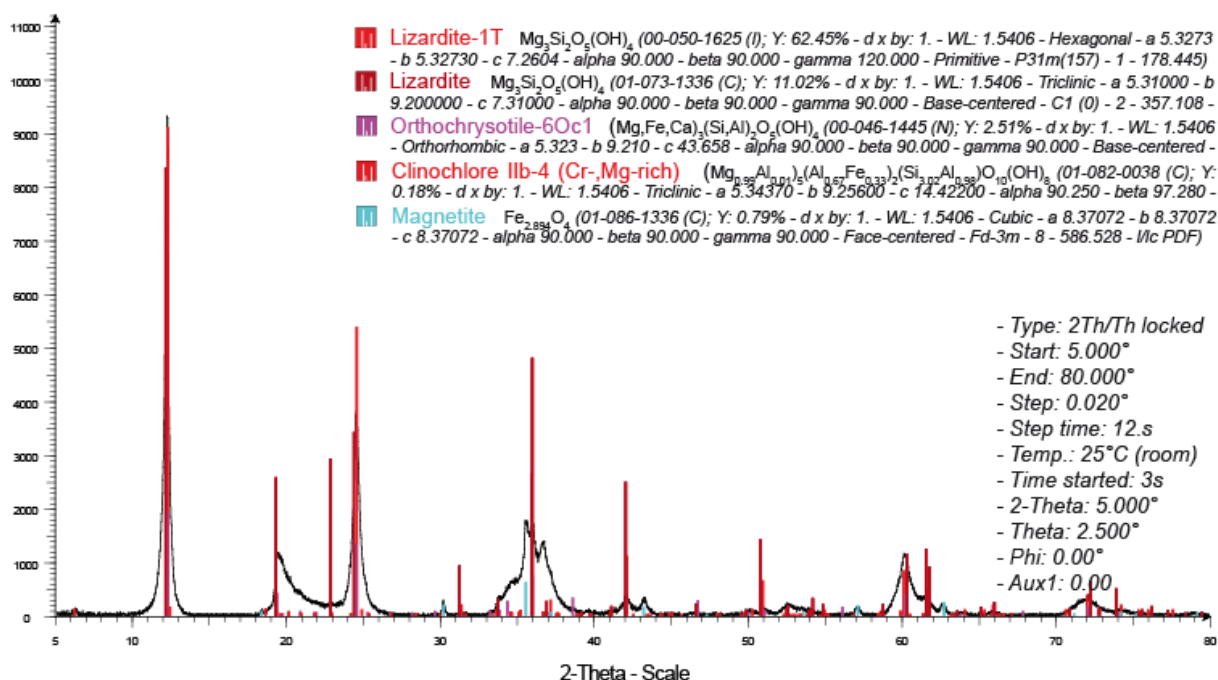
## CH 146



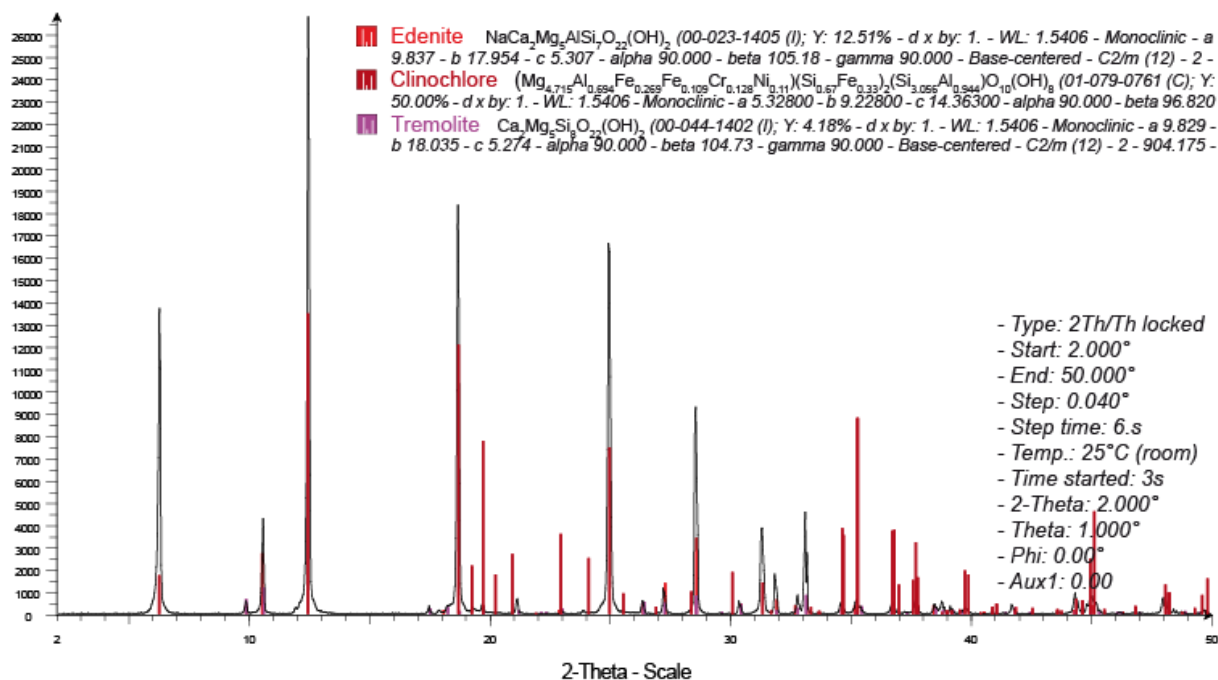
## CU 54



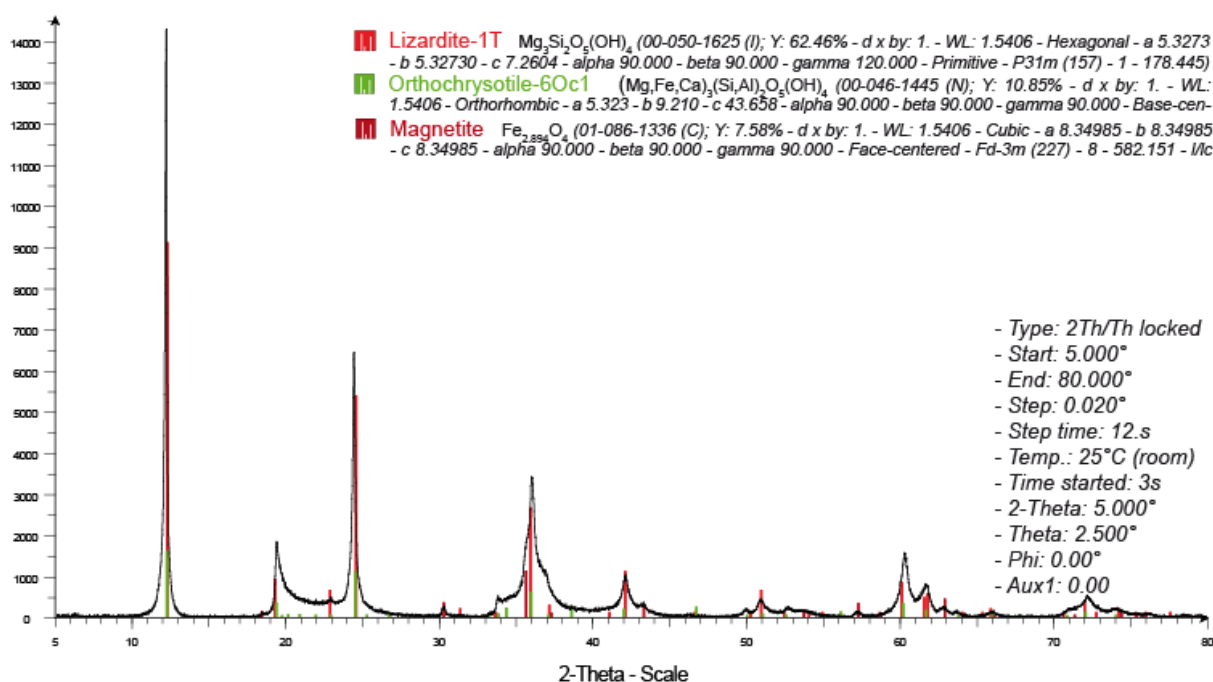
## CU 56



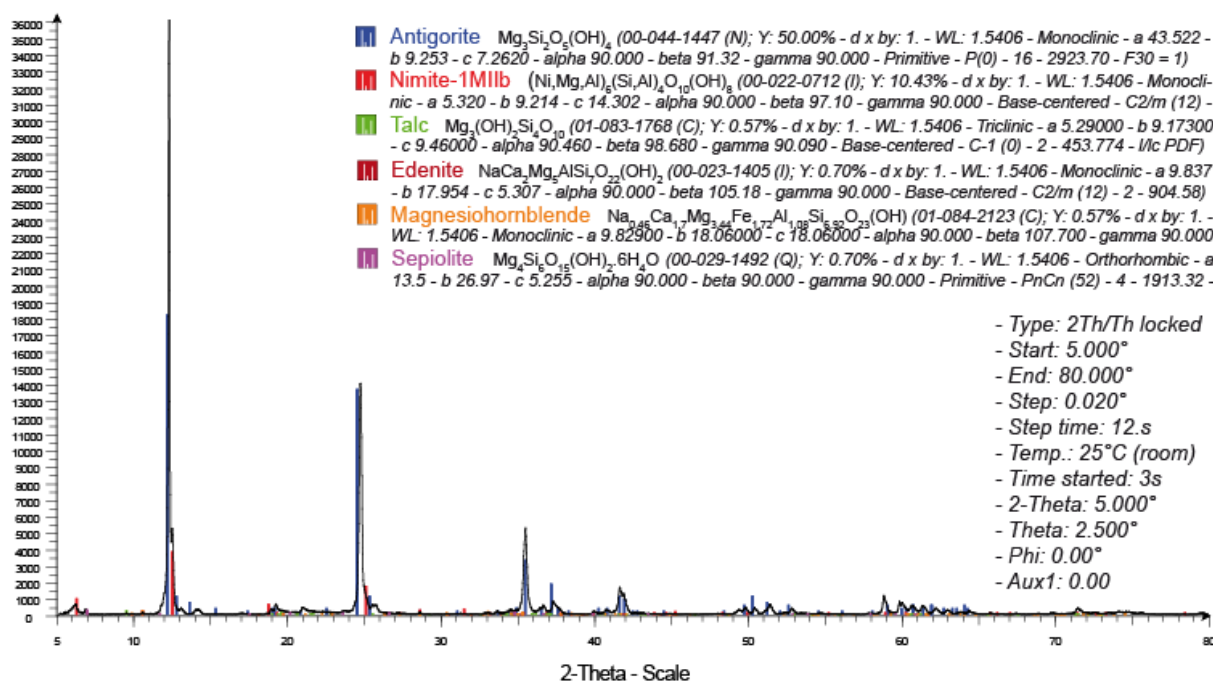
## CU 62



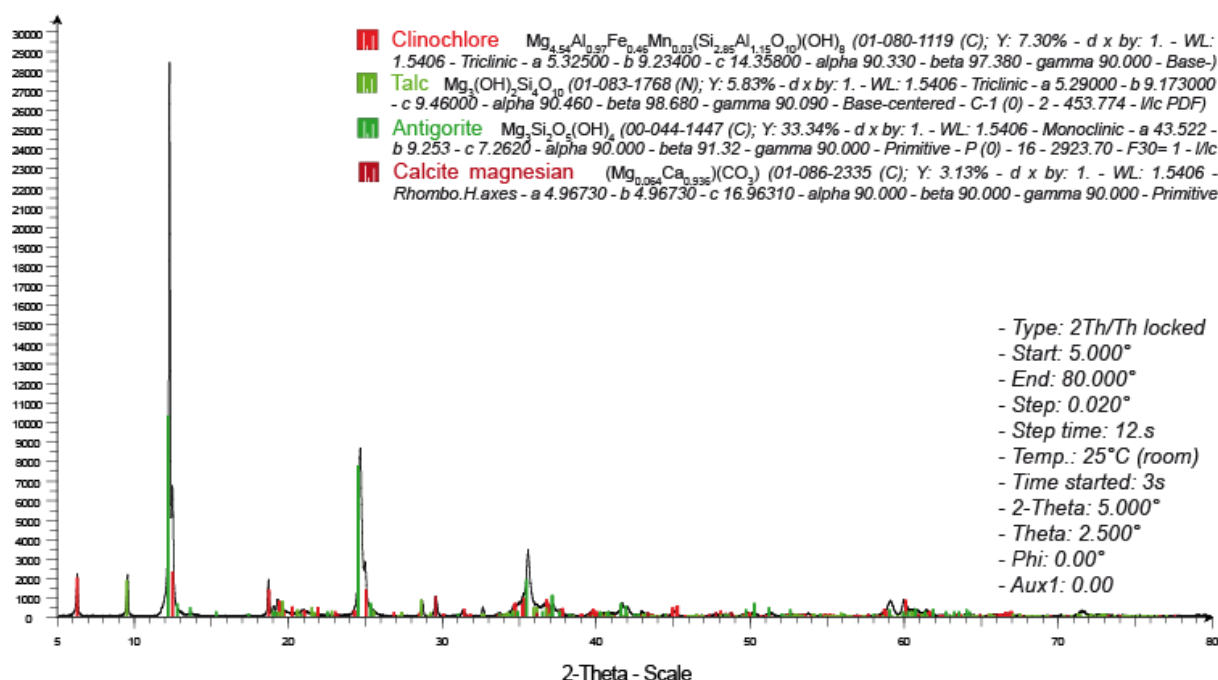
## CU 63



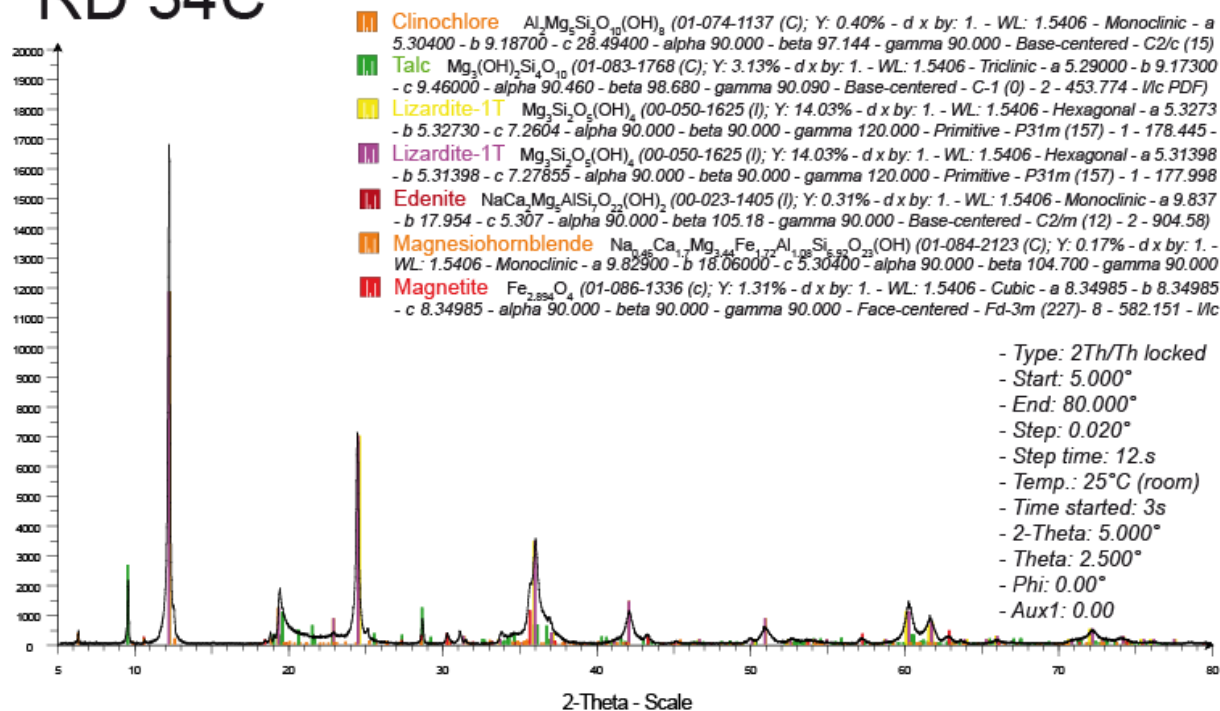
## CU 65



## RD 8E

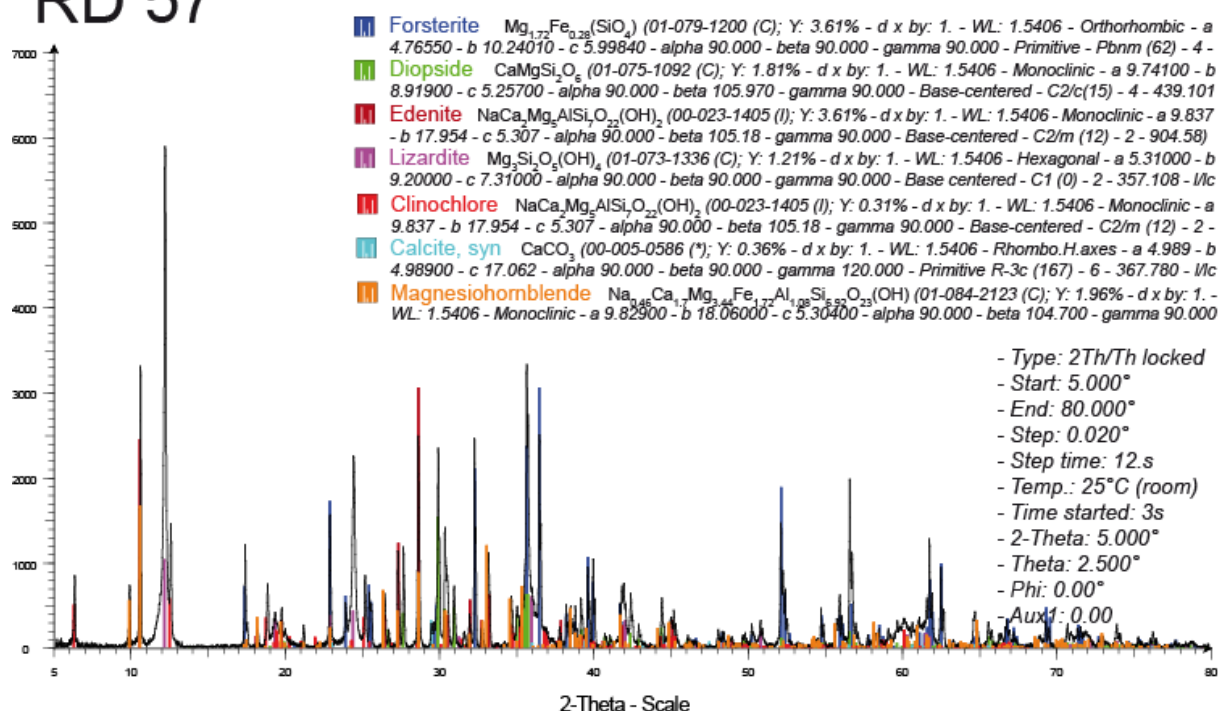


## RD 34C

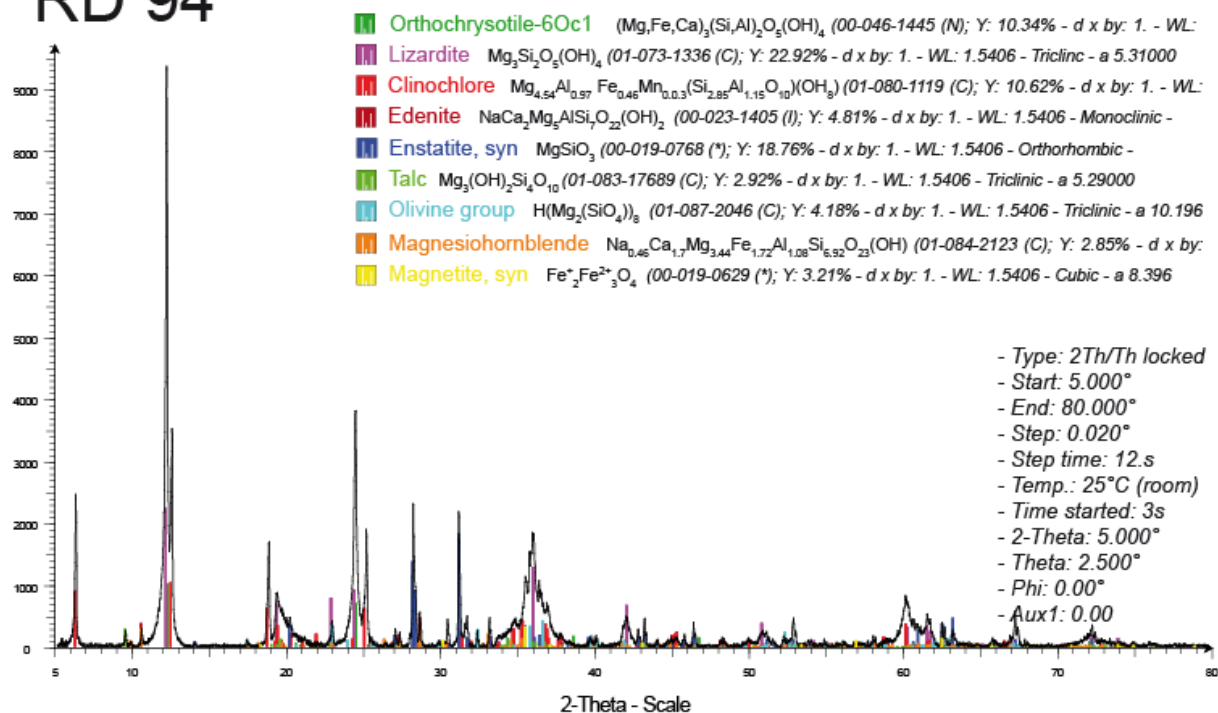




## RD 57

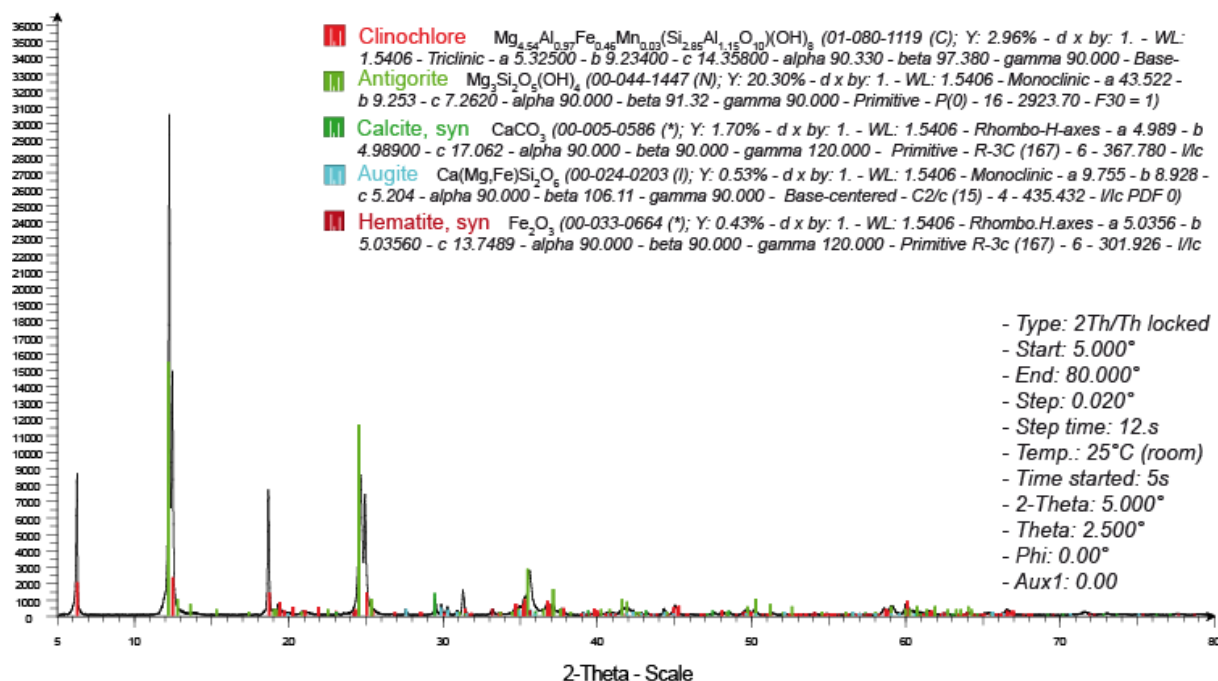


## RD 94





## RD 06 52A







**Fabien DESCHAMPS****Professional address :**

LGCA, UJF, UMR 5025  
Maison des Géosciences  
1381, Rue de la Piscine  
38400 - Saint Martin d'Hères  
France

+33 (0)4 76 51 40 73

+33 (0)4 76 51 40 58

fabien.deschamps@ujf-grenoble.fr

**Personal address :**

Résidence KLEE

Appt. n° 150

Allée de Certèze

38610 - Gières

France

+33 (0)6 87 89 94 80

fabieneschamps@hotmail.fr



**Citizenship :** French

**Date and place of birth :** September 14<sup>th</sup> 1983, Saint-Étienne (42)

## Teaching and Research Assistant at the Université de Savoie, Chambéry

### - ACADEMIC HISTORY -

<b>2009/2010</b>	<b>Teaching and Research Assistant (1/2 ATER)</b> EDYTEM (UMR 5204), CISM, Université de Savoie - 73376 Le Bourget du Lac, France
<b>Oct. 2006/Jan. 2010</b>	<b>Ph-D Thesis in Earth and Planetary Sciences</b> "Characterization of Subduction-Related Serpentinities from Nature and Experiments" Under the co-direction of <b>Stéphane Guillot</b> at Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines (Grenoble, France) and <b>Bernd Wunder</b> at GeoForschungsZentrum (Potsdam, Germany)
<b>2005/2006</b>	<b>Master 2 Research of Earth, Planetary and Environment Sciences (M.Sc.)</b> With honours OSUG / Université Joseph Fourier - 38000 Grenoble, France
<b>2004/2005</b>	<b>Master 1 of Earth, Planetary and Environment Sciences (B.S.)</b> Geology option ; With honours OSUG / Université Joseph Fourier - 38000 Grenoble, France
<b>2003/2004</b>	<b>Licence of Earth and Planetary Sciences (Bachelor's degree)</b> Deep earth option ; With honours Université Aix-Marseille I et III - 13000 Marseille, France
<b>2001/2003</b>	<b>DEUG in Earth Sciences (Two first university years)</b> With honours Université Jean Monnet - 42000 Saint-Etienne, France
<b>2001</b>	<b>Baccalauréat (French equivalent of A-levels), Scientific series (opt.: physics)</b> With honours High school of Vienne/Saint-Romain en Gal - 69560 Saint-Romain en Gal, France

### - RESEARCH ACTIVITIES -

<b>Oct. 2006/Jan. 2010</b>	<b>Ph-D student ("allocataire bourse ministérielle"); LGCA, France and GFZ, Germany</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mineralogy, petrology and geochemistry of subduction related serpentinites</li> <li>• Influence of the dehydration of serpentinites on arc magma genesis</li> <li>• Experimental study (GFZ) on the incorporation and fractionation of trace elements (As, Sb, B, Li...) between fluids and serpentine minerals (chrysotile, antigorite...)</li> </ul>
<b>2006 (4 months ½)</b>	<b>Research internship at the LGCA under the direction of Catherine Chauvel :</b> Geochemical study of the 1440 A.D. eruption of La Soufrière (Guadalupe) : magmatic mixing modality LGCA - Université Joseph Fourier - 38000 Grenoble
<b>2005 (1 month)</b>	<b>Research internship under the direction of Massimo Coltorti :</b> LA ICP-MS study (University of Pavia - Italy) on basalts from Mont Havergal and mantle peridotite xenoliths from Mont Aubert de la Rüe (Kerguelen) Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli studi di Ferrara, Italy
<b>2004 (3 months)</b>	<b>Research internship under the direction of Nicholas Arndt and Jean-Yves Cottin :</b> Petrographic, mineralogical and geochemical study of the basaltic series from the Mont

- Havergal (Kerguelen) : "oceanic ridge - hot spot" interactions ?"*  
 LGCA - Université Joseph Fourier - 38000 Grenoble
- 2004 (1 month)**     **Research internship under the direction of Jean-Yves Cottin :**  
*Petrographic and mineralogical study of basaltic series from Mont Havergal (Kerguelen)*  
 Département de Géologie-Pétrologie-Géochimie - UMR-CNRS 6524 - Saint-Etienne
- 2004 (1 month)**     **Professional internship at the geotechnical department SIC INFRA 42 :**  
*Hand-on experience : boreholes, pressure measurements tests and "in situ" water seepage tests, analysis of seismic data, analysis of ground samples in laboratory (methylene blue, granulometry, effect of shearing stress...)*  
 SIC INFRA 42 - 42570 Saint-Héand
- 

## - ANALYTICAL EXPERIENCE -

- Field work: cartography, structural analysis, sampling. Rock sample preparation (thin sections/powder)
  - Material characterization (optical microscopy; X-ray diffraction) and major elements measurements on minerals with microprobe (CAMECA SX 100; Clermont-Ferrand, Montpellier)
  - *In-situ* trace elements measurements on minerals with LA-HR-ICP-MS (Montpellier, Pavia)
  - Fluent use of different mass spectrometers for major elements (ICP-AES; ICP-OES) and trace elements (ICP-MS, HR-ICP-MS; Grenoble, Montpellier) measurements on whole rock
  - Lead isotopy with MC-ICP-MS (Lyon)
  - Hydrothermal (with cold-sealed autoclaves; <5Kbar, <750°C) and high-pressure (piston cylinder press; >40Kbar; >800°C) experiments on synthetic and natural sample (Potsdam)
- 

## - TEACHING EXPERIENCE -

Teaching assistant at the Université de Savoie (Chambéry):

- Lecture (TD-TP) in the fields of geological cartography, mineralogy, and magmatic and metamorphic petrography (Licence 1 and 2 SV-STE, undergraduate)
- Field trips in Ardèche: metamorphic terranes (Licence 3 STE)

Teaching assistant at the Université Joseph Fourier (Grenoble I):

- Lecture (TP) in the fields of magmatic and metamorphic petrography (Licence 3 BGSTU, undergraduate)
  - Field trips in the French Alps: Chamrousse's ophiolite (Licence 3 BGSTU)
  - Evaluation of 4 research reports, Master 1 STUE
- 

## - SPOKEN LANGUAGES -

- |                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| • French             | Mother tongue      |
| • Scientific English | Read, write, speak |
| • Spanish            | Working knowledge  |
- 

## - INTERESTS -

- Driving Licence (B)
- Diploma of assistant in holidays camps (B.A.F.A.): 4/17 years old public
- Geological field trips experience
- Computer skills: Word, Excel, PowerPoint, Photoshop, Adobe Illustrator, HTML Language, ER Mapper...
- Climbing, Swimming, Alpinism, Running, Mountain bike, Trekking, Surfing, Ski, Ski touring, Flight solo in sailplane...

## - PUBLICATIONS -

- 200X (6) **Deschamps F.**, Chauvel C., Samper A., Boucher R., Pichavant M. and Poussineau S., *in prep.*, The 1530 A.D. eruption of La Soufrière volcano (Guadeloupe): Magma mingling phenomenon and mantelic composition constraints.
- (5) **Deschamps F.**, Guillot S., Godard M., Andreani M. and Hattori K., *in prep.*, Serpentinites act as sponges for fluid-mobile elements in abyssal and subduction zone environments, *to be submitted to Geology*.
- (4) **Deschamps F.**, Godard M., Guillot S., Chauvel C., Andreani M., Hattori K., Wunder B and France L., *in prep.*, Behavior of fluid-mobile elements in serpentines from abyssal to subduction environments: Examples from Cuba and Dominican Republic, *to be submitted to Chemical Geology*.
- (3) France L., Koepke J., Ildefonse B., Cichy S.B. and **Deschamps F.**, Hydrous partial melting in the sheeted dike complex at fast spreading ridges: Experiments and nature, *accepted to Contributions to Mineralogy and Petrology*.
- 2010 (2) Wunder B., **Deschamps F.**, Watenphul A., Guillot S., Meixner A., Romer R.L. and Wirth R., in press, The effect of chrysotile nanotubes on the serpentine-fluid Li-isotopic fractionation, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, doi: 10.1007/s00410-009-0454-x.
- 2009 (1) **Deschamps F.**, Guillot S., Godard M., Chauvel C., Andreani M. and Hattori K., 2009, In situ characterization of serpentinites from forearc mantle wedges: Timing of serpentinization and behavior of fluid-mobile elements in subduction zones, *Chemical Geology*, doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.10.002.

## - COMMUNICATIONS -

- 2009 (12) **Deschamps F.**, Guillot S., Godard M., Wunder B., Hattori K.H., Chauvel C. and Andreani M., 2009, What serpentine phases tell us about behaviour of fluid-mobile and trace elements in subduction contexts?, *EURISPET summer school "High pressure metamorphism and subduction zones"*, Granada (Spain), June 27- July 5, 2009 (Oral communication and poster).
- (11) Wunder B., Watenphul A., **Deschamps F.**, Guillot S., Meixner A., Romer R.L. and Wirth R., 2009, Li isotope partitioning between serpentine phases and fluid, *Goldschmidt Conference, Davos (Switzerland)*, June 21-26, 2009 (Oral communication).
- (10) **Deschamps F.**, Guillot S., Godard M., Chauvel C. and Andreani M., 2009, Behaviour of fluid-mobile elements during subduction and exhumation of abyssal peridotites: Example of serpentinites from Cuba and Dominican Republic, *EGU 2009, Wien (Austria)*, April 20-24, 2009 (Oral communication).
- 2008 (9) **Deschamps F.**, Guillot S., Godard M. and Andreani M., 2008, Mantle wedge serpentinization: New constraints on fluid-mobile elements (As, Sb, B, Li) behaviour during subduction processes, *AGU fall meeting 2008, San Francisco (U.S.A.)*, December 15-19, 2008 (Poster V31B-2141).
- (8) Delpech G., Nauret F., Moulin M., **Deschamps F.** and Cottin J.Y., 2008, Origin of the 26-25 Ma flood basalts from Mont Havergal, northernmost Kerguelen (South Indian Ocean), *Goldschmidt Conference, Vancouver (Canada)*, July 13-18, 2008 (Poster).
- (7) **Deschamps F.**, Guillot S., Godard M. and Andreani M., 2008, *In situ* characterization of subduction-related serpentinites: A new vision on behaviour of fluid-mobile elements during the subduction factory, *EGU 2008, Wien (Austria)*, April 14-18, 2008 (Poster EGU2008-A-08786).
- (6) **Deschamps F.**, Guillot S., Godard M. and Andreani M., 2008, Caractérisation *in situ* des serpentinites de subduction: vers une nouvelle approche du comportement des éléments mobiles dans les fluides au niveau des zones de subduction *RST 2008, Nancy (France)*, April 21-24, 2007 (Poster).
- 2007 (5) **Deschamps F.**, Wunder B., Guillot S., Hahn A. and Wirth R., 2007, Mobile trace elements incorporation into subduction-related serpentines : an experimental approach; *Journées Scientifiques Serpentes, Grenoble (France)*, October 10-12, 2007 (Poster).
- (4) Guillot S., Hattori K.H., Gorczyk W., **Deschamps F.**, Saumur B., Schwartz S., Gerya T.V. and Vidal O., 2007, Les serpentinites dans les zones de subduction, *Journées Scientifiques Serpentes, Grenoble (France)*, October 10-12, 2007 (Oral communication).
- (3) **Deschamps F.**, Guillot S., Godard M., Andreani M., Hattori K., and Saumur B.-M., 2007, Subduction-related serpentinites : New insights from microprobe and Laser ICP-MS analyses on serpentine minerals, *Subduction Zone Geodynamics Conference, Montpellier (France)*, June 04-07, 2007 (Poster).
- 2006 (2) **Deschamps F.** and Chauvel C., 2006, L'éruption de 1440 de la Soufrière; vision de géochimistes, *Workshop "Subduction et magmatisme dans l'arc des Petites Antilles"*, Céré La Ronde (France), June 01-03, 2006 (Oral communication).
- (1) **Deschamps F.**, Delpech G., Chopin F., Cottin J.Y., Arndt N.T., Coltorti M., and Bonadiman C., 2006, The 28 Ma Mont Havergal flood basalts sequence: insight into old flood basalt genesis on the Kerguelen Archipelago (South Indian Ocean), *EGU 2006, Wien (Austria)*, April 03-07, 2006 (Poster EGU06-A-09361).



---

## - SEMINARS -

- 2008** (1) **Deschamps F.**, 2008, Subduction-related serpentinites: A new vision on behaviour of fluid-mobile elements, *Seminar at GFZ Potsdam (Germany), June 5<sup>th</sup>, 2008.*

---

## - MEMOIRS -

- 2006** (2) **Deschamps F.**, Etude géochimique de l'éruption de 1440 A.D. de la Soufrière (Guadeloupe) : Phénomènes de mélange ?, Master 2R report, *Université Joseph Fourier - Grenoble, 35 p. + app.*
- 2005** (1) **Deschamps F.**, Etude pétrographique, minéralogique et géochimique de la série basaltique du Mont Haverger (Kerguelen) : interactions "ride océanique - point chaud" ?, *Master 1 report, Université Joseph Fourier - Grenoble, 33 p.*

---

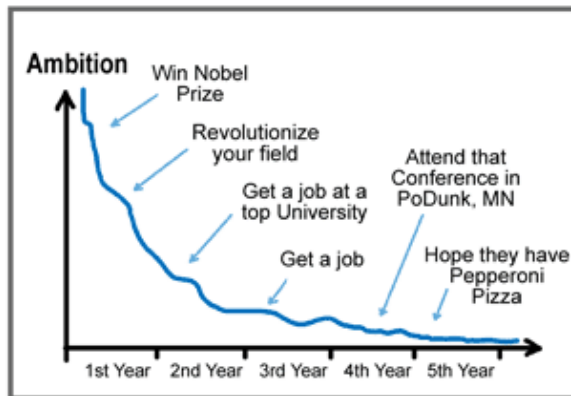
## - AWARDS/FELLOWSHIPS -

- June 2009** Registration, accommodation and travel award of the European Commission through the FP6-Marie Curie scheme for participation in the EURISPET summer school "High pressure metamorphism and subduction zones" in Granada (Spain; June 27- July 5, 2009)
- 2006/2009** PhD fellowship from the French Education and Research Ministry

Piled Higher and Deeper *by Jorge Cham*

[www.phdcomics.com](http://www.phdcomics.com)

## YOUR LIFE AMBITION - What Happened??



title: "Your Life Ambition" - originally published 5/5/2008

[WWW.PHDCOMICS.COM](http://WWW.PHDCOMICS.COM)

*"Je n'sais pas où je vais  
Oh ça je l'ai jamais bien su  
Mais si jamais je le savais  
Je crois bien que je n'irai plus"*

*La Rue Kétanou*



## — RÉSUMÉ —

Les serpentinites (roches ultramafiques hydratées contenant environ 13 wt.% d'eau) sont particulièrement abondantes dans la lithosphère océanique formée aux dorsales lentes. En parallèle, il est acquis que les serpentinites sont aussi présentes le long du plan de subduction, et dans la partie hydratée du coin mantellique. Dans ce contexte, elles sont stables jusqu'à des profondeurs de 100 à 170 km correspondant à leur température de déstabilisation de l'ordre de 650-700°C (*antigorite breakdown*). De nombreux travaux ont montré que les serpentinites provenant de ces deux contextes étaient fortement enrichies en éléments mobiles dans les fluides (e.g. As, Sb, B, Li, Ba, Sr, U, Pb, Cs). L'objectif de ce travail de thèse est d'identifier la ou les phases porteuses de ces éléments dans les serpentinites et d'évaluer le comportement des éléments traces et des Terres Rares au cours de la serpentinisation.

L'étude géochimique *in situ* des phases serpentineuses (chrysotile, lizardite et antigorite) par LA-HR-ICP-MS nous permet de montrer la non mobilité des Terres Rares au cours de la serpentinisation des olivines et des pyroxènes. Par contre, nous observons un enrichissement systématique en éléments mobiles (As, Sb, B, Li, Ba, Sr, U, Pb, Cs) dans les minéraux serpentineux. Une étude comparative entre des serpentinites abyssales subduites et exhumées provenant de l'arc des Grandes Antilles (Cuba et République Dominicaine) et des serpentinites abyssales (MARK zone) nous permet d'affirmer que les éléments mobiles incorporés dans les serpentines ne sont pas remobilisés lors du métamorphisme prograde de subduction. Ces dernières peuvent donc transférer ces éléments à des profondeurs importantes, au-delà de 150 km.

A partir de l'étude des serpentinites du Tso Moriri (Ladakh, Himalaya), issues de l'hydratation du coin mantellique, nous observons aussi un enrichissement en éléments mobiles (Sb, As, B, U, Pb, Cs, Li). Si le bore et l'uranium sont enrichis indépendamment du minéral primaire, Sb et As sont enrichis préférentiellement dans les olivines serpentinisées, tandis que Pb, Cs et Li sont enrichis dans les orthopyroxènes serpentinisés. Cet enrichissement différentiel traduit la déshydratation progressive des sédiments subduits et l'incorporation successive d'éléments mobiles en fonction de la température de serpentinisation de l'olivine (< 300°C) et du pyroxène (> 300°C).

En parallèle, une étude expérimentale en autoclave hydrothermale (2<P<4 kbars ; 200<T<500°C) et en presse piston cylindre (P = 40 kbars ; T = 500°C) a permis de confirmer l'incorporation du Li et de Sb dans le réseau cristallin des phases serpentineuses. De plus, l'étude isotopique du Li dans les serpentines de synthèse a permis de mettre en évidence un fractionnement isotopique de cet élément en fonction de la nature de la phase serpentineuse. Le  $\Delta^7\text{Li}_{(\text{solide-fluide})}$  dans les chrysotiles est positif, tandis que les antigorites et lizardites présentent un  $\Delta^7\text{Li}_{(\text{solide-fluide})}$  négatif. Ce fractionnement isotopique traduit l'incorporation préférentielle du  $^7\text{Li}$  dans les tubes de chrysotiles et du  $^6\text{Li}$  dans les réseaux cristallins de la lizardite et de l'antigorite.

Ainsi, nous confirmons par cette étude le rôle majeur des serpentinites comme vecteurs de l'eau et des éléments mobiles depuis la lithosphère océanique vers le manteau profond, et donc leur participation au recyclage de ces éléments dans les zones de subduction. Il est fortement suspecté que leur déshydratation dans ce contexte soit à même de participer à la fusion partielle du coin mantellique et permettrait alors d'expliquer les enrichissements en éléments mobiles observés dans les laves d'arc (As, U, Pb, Sb, B, Li).

**Mots clés :** Serpentinites; Zone de subduction; Minéraux serpentineux; Coin mantellique hydraté; Péridotites abyssales; Géochimie des éléments mobiles; LA-ICP-MS; Synthèse de phases serpentineuses.

## — ABSTRACT —

Serpentinities (hydrated ultramafic rocks, 13 wt.% water) are particularly abundant in the oceanic lithosphere formed at slow-spreading ridges. Additionally, it is assumed that serpentinites are also present along the subduction plane, and in the hydrated part of mantle wedge. In this context, they are stable until depths of 100 to 170 km, corresponding to their destabilization at 650-700 °C ("antigorite breakdown"). Previous studies have shown that the serpentinites from oceanic and subduction environments could be significantly enriched in fluid-mobile elements (eg As, Sb, B, Li, Ba, Sr, U, Pb, and Cs). The aim of this Ph-D thesis is to identify the hosting phases for these elements into serpentinites, and to evaluate the behavior of trace and Rare Earth elements during serpentinization.

In situ geochemical study of serpentine phase (chrysotile, lizardite and antigorite) using a LA-HR-ICP-MS allows us to demonstrate the no mobility of Rare Earths elements during serpentinization of olivine and pyroxene. Additionally, we observe a systematic enrichment in fluid-mobile elements (As, Sb, B, Li, Ba, Sr, U, Pb, and Cs) into serpentine minerals. A comparative study between subducted and exhumed abyssal serpentinites from Greater Antilles accretionary prism (Cuba and Dominican Republic) and abyssal serpentinites (MARK area) demonstrate that fluid-mobile elements incorporated into serpentines are not remobilized then during subduction prograde metamorphism. Serpentine phases can transfer these elements at great depths superior than 150 km.

During the study of the Tso Moriri serpentinites (Ladakh, Himalaya), which are derived from the hydration of the mantle wedge, we observed also an enrichment in fluid-mobile elements (Sb, As, B, U, Pb, Cs, Li). Boron and uranium are enriched without relation with primary minerals whereas Sb and As are preferentially enriched in serpentinized olivines and Pb, Cs, and Li are enriched in serpentinized orthopyroxenes. This differential enrichment reflects the gradual dehydration of subducting sediments and the successive incorporation of fluid-mobile elements depending on the temperature of serpentinization of olivine (< 300°C) and pyroxene (> 300°C).

Additionally, an experimental study using cold-seal hydrothermal vessels (2<P<4 kbars ; 200<T<500°C) and end-loaded piston-cylinder (P = 40 kbars ; T = 500°C) has confirmed the incorporation of Li and Sb in the crystal network of serpentine phases. Moreover, study of Li-isotopes from synthesized serpentine has shown an isotopic fractionation of this element depending on the nature of serpentine phases. The  $\Delta^7\text{Li}_{(\text{solid-fluid})}$  from chrysotile is positive, while in antigorite and lizardite, the  $\Delta^7\text{Li}_{(\text{solid-fluid})}$  is negative. This isotopic fractionation reflects the preferential incorporation of  $^7\text{Li}$  within the tubes of chrysotiles and  $^6\text{Li}$  within the crystal network of lizardites and antigorites.

We confirm in this study, the role of serpentinites as a sink for water and fluid-mobile elements from the oceanic lithosphere to the deep mantle, and thus they contribute actively in the recycling of these elements in subduction zones. It is strongly suspected that their dehydration in this context can trigger the partial melting of mantle wedge and subsequently explain the enrichment in fluid-mobile elements observed in arc lavas (As, U, Pb, Sb, B, Li).

**Mots clés :** Serpentinities; Subduction zone; Serpentine phases; Hydrated mantle wedge; Abyssal peridotites; Fluid-mobile elements geochemistry; LA-ICP-MS; Serpentine phases synthesis.